

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE FÍSICA

# Estudo da Difusão Translacional em um Modelo Para Água

\*

**Marcia Martins Szortyka**

Dissertação realizada sob orientação da Professora Dra. Marcia C. Barbosa (IF-UFRGS) e coorientação do Professor Dr. Jeferson J. Arenzon (IF-UFRGS) e apresentado ao Instituto de Física da UFRGS em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física.

Porto Alegre  
Março de 2006.

---

\* Trabalho financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

*À minha mãe, pelo apoio e dedicação,  
sem ela eu não teria chegado até aqui.  
Obrigada pela honra de ser sua filha.*

# Agradecimentos

★ A minha orientadora Profa. Marcia Barbosa, pela paciência durante o curso do meu aprendizado e por acreditar na minha capacidade;

★ Ao meu coorientador Prof. Jeferson Arenzon, por compartilhar comigo seu conhecimento;

★ Ao Prof. Paulo Krebs pelo incentivo no início da minha jornada aqui na UFRGS;

★ A minha família por me apoiar de maneira incondicional nos meus estudos, e, principalmente, por me aturar nos momentos em que nem eu me aturava (amo vocês);

★ Aos queridos amigos da sala M204: Marcos, Thunder, Ana Cláudia, João, Marcelo, Mauro, Fabiano, Luziane, Mateus, Evgeny e Mário;

★ Aos colegas de grupo, Alexandre, Alan e Aline por me ajudarem em muitos momentos;

★ Aos novos amigos que aqui fiz, aos velhos amigos que em Pelotas deixei;

★ Aos professores e funcionários do Departamento de Física da UFPel, pelo incentivo, e do IF-UFRGS, pela contribuição de uma ou outra forma para este trabalho;

# Resumo

Apesar da água ser o líquido mais comum na natureza, suas características ainda não estão totalmente explicadas. A relação entre a forma do potencial intermolecular efetivo que representa as interações presentes na água, as várias anomalias existentes na água e a possível existência de dupla criticalidade ainda é uma questão em aberto.

Recentemente descobriu-se que a água apresenta, além de anomalias termodinâmicas, anomalia na difusão translacional e rotacional. Mostrou-se que para um modelo SPC/E para água estas anomalias dinâmicas estão conectadas com a temperatura de máxima densidade (TMD) e que as anomalias dinâmicas ocupam uma região maior que a TMD no diagrama de fases  $p$  *vs.*  $T$ .

Nesta dissertação investigamos a relação entre a anomalia na densidade e a anomalia na difusão translacional da água em um modelo onde as moléculas interagem através de um potencial que contém duas fontes de interação: uma isotrópica atrativa do tipo van der Waals,  $v$ , e uma direcional,  $u$ , que pode ser nula ou repulsiva. Reproduzimos o diagrama de fases pressão *vs.* temperatura aonde a anomalia na densidade e a dupla criticalidade se fazem presente. Mostramos que este sistema apresenta anomalia na difusão translacional e que esta se encontra na mesma região do diagrama de fases pressão *vs.* temperatura em que a TMD está presente. Diferentemente do que ocorre para água SPC/E, a região de anomalia na difusão translacional ocupa um espaço menor, encontrando-se na parte interna da TMD. Sugerimos que a discretização do potencial afeta mais fortemente a anomalia dinâmica do que a termodinâmica e que leva à um encolhimento na região de anomalia na difusão.

# Abstract

Although water is ubiquitous in nature, its characteristics are not well understood. The relation between the shape of the effective intermolecular potential that represents the interactions present in water, the various anomalies and a possible existence of double criticality is still an open question.

Recently it was found that water besides the thermodynamics anomalies, also exhibits rotational and translational diffusion anomalous behavior. It was shown that for SPC/E water these dynamic anomalies are connected with the temperature of maximum density (TMD) and that the dynamic anomalies appear at the  $p$  vs.  $T$  phase diagram in a region outside the TMD.

In this work we investigate the relation between the density anomaly and the translational diffusion anomaly of water, in a model where the particles interact through a potential with two kinds of interactions: an attractive van der Waals like interaction,  $v$ , and a directional repulsive interaction,  $u$ . The pressure vs. temperature phase diagram was reproduced showing the presence of density anomaly and double criticality. We show that this model exhibits anomalous behavior in the region of the pressure vs. temperature phase diagram inside the region where the TMD is present. We suggest that this effect is due to the fact that the shape of the potential affects more strongly the dynamics anomalies than the thermodynamic anomalies.

# Conteúdo

<b>1. Introdução</b> . . . . .	2
<b>2. O Modelo</b> . . . . .	17
2.1 Introdução . . . . .	17
2.2 Descrição do Modelo . . . . .	17
2.3 As Diferentes Fases do Sistema em $T=0$ . . . . .	21
2.3.1 Propriedades da Rede no Estado Fundamental . . . . .	23
2.4 Resumo . . . . .	26
<b>3. Método Monte Carlo</b> . . . . .	28
3.1 Introdução . . . . .	28
3.2 A Mecânica Estatística . . . . .	28
3.3 A Simulação . . . . .	30
3.4 Algoritmo para o Gás de Rede . . . . .	34
3.4.1 Cálculo das Propriedades Termodinâmicas . . . . .	34
3.4.2 Cálculo das Propriedades Dinâmicas . . . . .	38
3.5 Resumo . . . . .	39
<b>4. Diagrama de Fases do Modelo</b> . . . . .	41
4.1 Introdução . . . . .	41
4.2 Transições de Fase do Sistema . . . . .	41
4.3 Diagrama de Fases . . . . .	44
4.4 Resumo . . . . .	47
<b>5. Difusão</b> . . . . .	54
5.1 Introdução . . . . .	54
5.2 Difusão Translacional e o Movimento Browniano . . . . .	54
5.2.1 Equação de Difusão de Einstein . . . . .	55
5.2.2 Difusão Translacional, Equação de Langevin e Equação de Fokker-Planck . . . . .	58

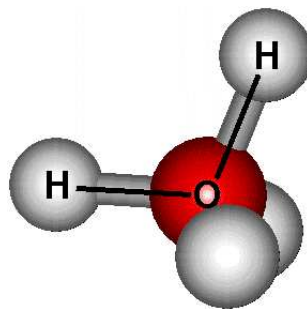
<b>Conteúdo</b>	<b>1</b>
5.3 Resultados de Simulação . . . . .	64
5.4 Resumo . . . . .	75
<b>6. Conclusões . . . . .</b>	<b>83</b>
<b>A. Limite Gaussiano da Distribuição Para o Problema do Caminho Aleatório</b>	<b>86</b>
<b>B. Equação de Fokker-Planck . . . . .</b>	<b>88</b>
<b>Referências . . . . .</b>	<b>90</b>

## Capítulo 1

# Introdução

A água é a substância mais abundante no nosso planeta, sendo indispensável à nossa vida e, por esse motivo, uma das mais estudadas atualmente. Muitas de suas propriedades ainda não são completamente entendidas, propiciando o surgimento de muitos modelos matemáticos que tentam descrever suas propriedades e responder às questões ainda em aberto [1] - [7]. A água possui cerca de quarenta anomalias diferentes, e em decorrência de algumas destas anomalias é possível a existência de vida em nosso planeta. Acredita-se que as anomalias presentes na água estejam ligadas à sua estrutura molecular [2] [3].

A molécula da água é uma das menores moléculas existente na natureza, sendo formada por dois átomos de hidrogênio que se ligam ao oxigênio através de uma ligação covalente, conforme a Figura (1.1). Cada molécula de água tem quatro vizinhos com os quais se liga através de pontes de hidrogênio, formando uma extensa rede de ligações. Uma ponte de hidrogênio se forma entre duas moléculas de água quando temos um átomo de hidrogênio entre dois átomos de oxigênio, conforme Figura (1.2), formando uma ponte entre eles.

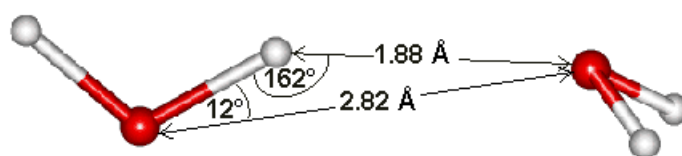


**Fig. 1.1:** Molécula de água com duas ligações covalentes e duas pontes de hidrogênio [2].

A energia de ligação em uma molécula de água é, aproximadamente,  $492 \text{ kJ/mol}$ . Além disso, cada átomo de hidrogênio apresenta uma força atrativa de  $23.3 \text{ kJ/mol}$  em relação ao oxigênio de uma molécula vizinha à temperatura ambiente. Vale ressaltar que a energia de ligação de uma molécula de água é igual a 10 vezes a energia média das flutuações térmicas.



Igualmente, a energia de uma ponte de hidrogênio é superior à energia de interação de van der Waals entre as moléculas, que é, aproximadamente,  $5.5 \text{ kJ/mol}$ . Isto explica o porquê da água ser líquida a temperatura ambiente enquanto que outras moléculas, como  $O_2$  e  $N_2$ , onde as interações intermoleculares são de van der Waals, que não apresentam pontes de hidrogênio, estarem no estado gasoso em condições normais de temperatura e pressão.



**Fig. 1.2:** Ponte de hidrogênio entre duas moléculas de água.

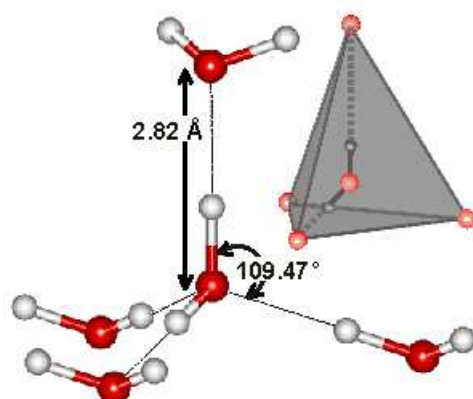
O hidrogênio (branco) atua como uma ponte entre os dois oxigênios (pretos), com uma distância característica de ponte  $1.88 \text{ \AA}$  [2].

Em uma ligação covalente, a distância entre os átomos de hidrogênio e oxigênio é de  $0.96 \text{ \AA}$ , enquanto que a distância entre átomos em uma ponte de hidrogênio é de  $1.88 \text{ \AA}$ . O ângulo entre OHO é de  $120^\circ$  (Figura (1.2)), o que permite que cada oxigênio faça duas ligações covalentes com o hidrogênio e duas pontes de hidrogênio (Figura (1.3)). As moléculas de água formam uma rede de conexões infinita, devido às pontes de hidrogênio formadas entre as moléculas. Essas pontes causam a junção de pequenos grupos de quatro moléculas chamadas tetrâmeros, que por sua vez se juntam para formar os octâmeros bicíclicos, Figura (1.4).

Existem duas configurações possíveis para as moléculas que formam os octâmeros bicíclicos: as moléculas podem formar uma estrutura mais densa e com entropia orientacional maior (Figura (1.4), estrutura A) e uma outra estrutura menos densa e mais organizada estruturalmente (Figura (1.4), estrutura B). Uma molécula de água pode estar em uma configuração A em relação a alguns vizinhos e no estado B em relação a outros. A interação entre os octâmeros pode ser modelada pelo potencial mostrado na Figura (1.5).

No potencial ilustrado na Fig (1.5), o mínimo em **(a)** representa as interações sem ponte de hidrogênio que possuem densidade maior que as configurações do estado de energia **(b)**, onde são contabilizadas as contribuições das pontes de hidrogênio.

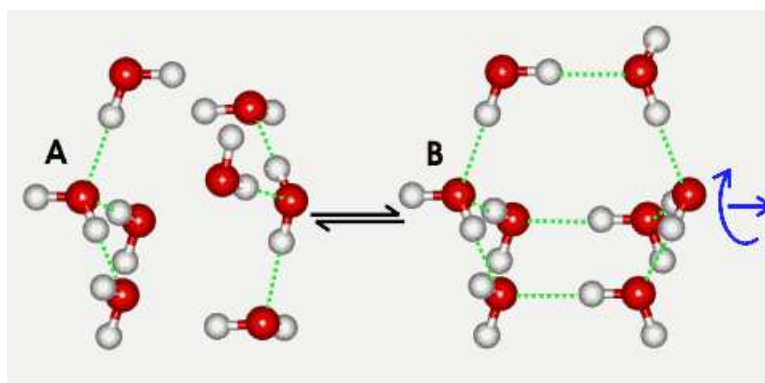
No mínimo local **(a)**, o sistema encontra-se num estado metaestável de alta densidade (estrutura A na Fig.(1.4)), podendo passar para o mínimo absoluto **(b)** com menor densidade (estrutura B na Fig.(1.4)) se ganhar energia suficiente para ultrapassar a barreira de energia entre os mínimos. Para exemplificar essa situação, considere uma garrafa de água, em sua forma líquida, a uma temperatura abaixo da temperatura de solidificação. Este é



**Fig. 1.3:** *Estrutura tetraédrica resultante das pontes de hidrogênio entre as moléculas de água [2].*

um estado metaestável em relação ao gelo, ao agitar a garrafa, cedemos energia ao sistema e este passa para o estado gelo de menor energia.

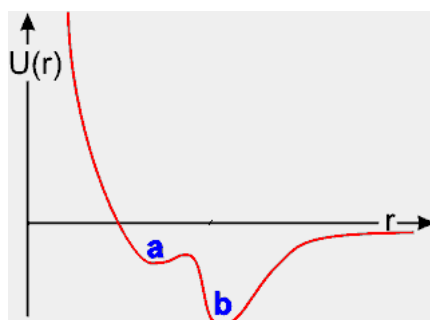
Os octâmeros bicíclicos podem ainda juntar-se para formar estruturas mais complexas, como os conjuntos icosaédricos que podem se interligar com outros através do espaço (Figura (1.6)). A estrutura icosaédrica também pode ser formada por uma mistura de pentâmeros cíclicos e decâmeros tricíclicos, mostrados na Figura (1.7). O conjunto dessas estruturas pode formar uma rede dinâmica com estruturas abertas que podem ser condensadas ou de baixa densidade, conforme Figura (1.6). A existência dessas duas estruturas está associada ao potencial de duas escalas de comprimento ilustrado na Fig.(1.5). Como consequência da formação desta rede dinâmica a água apresenta um diagrama de fases bem rico.



**Fig. 1.4:** *Octâmeros bicíclicos.*

*A estrutura A é mais densa em relação à estrutura B por formar menos pontes de hidrogênio com seus vizinhos [2].*

A Figura (1.8) mostra o diagrama de fases esquemático da água, pressão *vs.* temperatura [2]. No ponto marcado com “x”, a água encontra-se à pressão de 1 atm e temperatura de 273 K, ou seja, em sua forma líquida podendo solidificar se a temperatura baixar de 273 K ou passar para o estado gasoso se sua temperatura exceder 373 K, mantendo a pressão fixa. O diagrama  $p-T$  ilustra a fase gasosa a baixas pressões, a fase de fluido a altas temperaturas, a fase líquida a pressões e temperaturas intermediárias e uma série de fases sólidas a baixas temperaturas. As linhas sólidas no diagrama representam as linhas de coexistência entre quaisquer duas fases. A baixas pressões, a medida que baixamos a temperatura mantendo a pressão constante, a água passa da fase de vapor para a fase sólida. A altas pressões, a medida que aumenta a temperatura da água, mantendo a pressão constante, há uma transição entre a fase sólida e a fase líquida. A pressões intermediárias e altas temperaturas, há uma transição entre a fase gasosa e a líquida. Esta linha de coexistência encerra-se em um ponto crítico em  $p_c = 227 \text{ atm}$  e  $T_c = 374^\circ\text{C}$ .



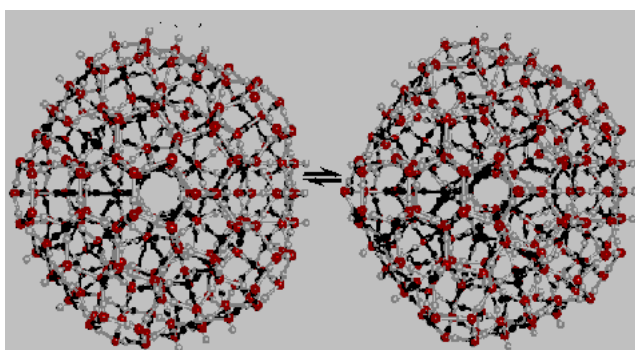
**Fig. 1.5:** *Potencial entre tetrâmeros.*

O mínimo local **a** representa a energia de interação entre moléculas que não formam pontes de hidrogênio, enquanto que o mínimo local **b** representa a energia de interação entre moléculas que formam pontes de hidrogênio [2].

Um ponto crítico é um ponto no qual as propriedades de duas fases se tornam indistinguíveis, havendo uma transição contínua entre elas se houver uma variação em pressão ou temperatura. As três linhas de coexistência sólida-líquida, sólida-gasosa e gasosa-líquida se encontram no ponto triplo localizado em  $T_t = 273.16 \text{ K}$  e  $p_t = 0.006037 \text{ atm}$ . As fases marcadas em romanos de *I* até *XI* referem-se às diferentes estruturas da fase gelo. Na fase sólida temos ainda o gelo cúbico e o hexagonal, sendo o gelo cúbico metaestável em relação ao hexagonal. As diferentes configurações de gelo reforçam a idéia de competição entre interações que formam ou não as pontes de hidrogênio.

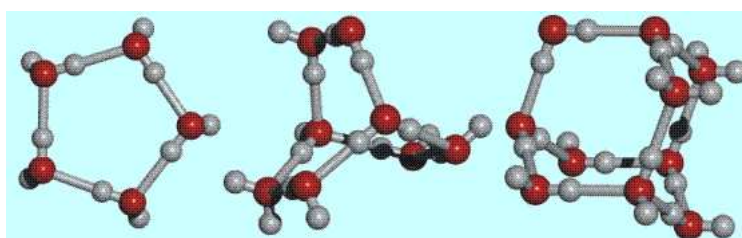
Muitos modelos hipotéticos já foram propostos na tentativa de descrever a estrutura da água através de simulações computacionais. Nenhum desses modelos consegue reproduzir exatamente o comportamento real, mas cada um deles consegue reproduzir um panorama

geral. Dentre os muitos modelos existentes, podemos citar os mais utilizados SPC [8], SPC/E [9] [10] e TIP5P [2] [11]. Basicamente a diferença entre eles está na maneira como as interações de ponte de hidrogênio e os ângulos entre as pontes e os átomos de oxigênio são representados. Esses modelos são capazes de reproduzir algumas das anomalias presentes na água. O SPC/E é capaz de reproduzir a maioria das propriedades da água, no entanto subestima as temperaturas nas quais elas ocorrem. Já o SPC superestima as temperaturas.



**Fig. 1.6:** Agrupamentos icosaédricos.

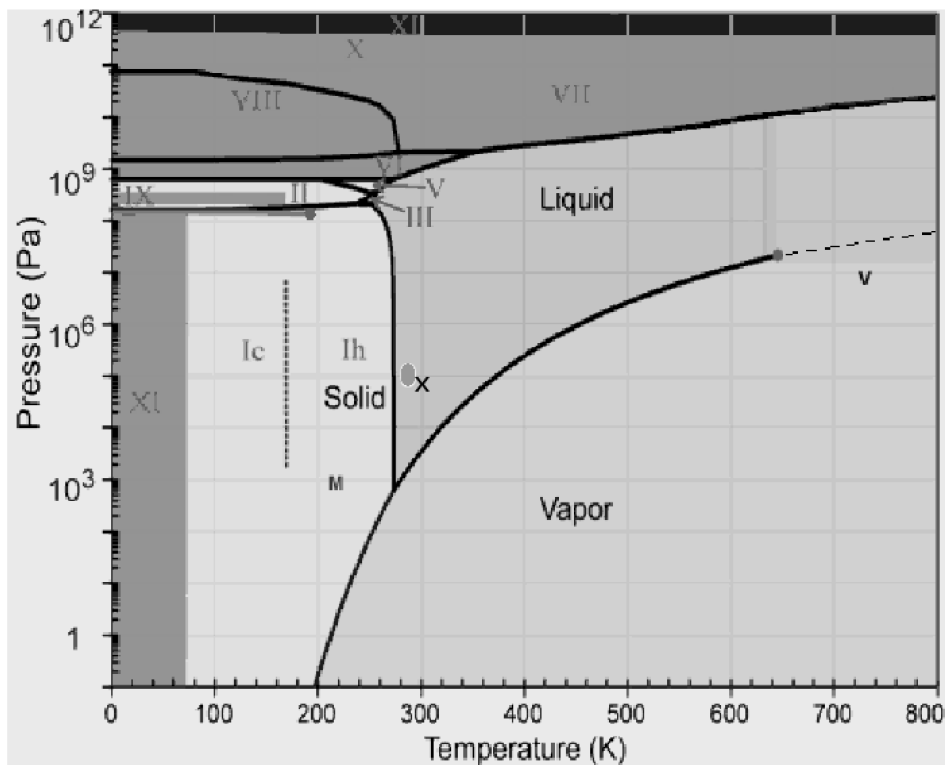
A figura da esquerda representa a estrutura icosaédrica de menor densidade, enquanto que a da direita representa a estrutura condensada [2].



**Fig. 1.7:** Estruturas formadas por moléculas de água.

Da esquerda para direita: pentâmero cíclico, octâmero bicíclico e decâmero tricíclico [2].

Dentre as anomalias presentes na água, a da densidade é a mais fácil de ser percebida. Os líquidos usuais contraem quando a temperatura diminui, enquanto que na água, à pressão atmosférica, isso ocorre apenas para  $T > 4^\circ\text{C}$ . Para  $T < 4^\circ\text{C}$  a densidade da água diminui, possuindo um máximo em  $4^\circ\text{C}$  (Figura (1.9)). Esse é o motivo pelo qual uma garrafa de água colocada no congelador, pode estourar quando a água passa para a fase sólida. Este comportamento anômalo da densidade também é responsável pelo congelamento apenas da superfície dos lagos em regiões muito frias do planeta. Como o gelo tem menor densidade que a água a  $4^\circ\text{C}$ , ele flutua e forma uma camada isolante entre a água no fundo dos lagos



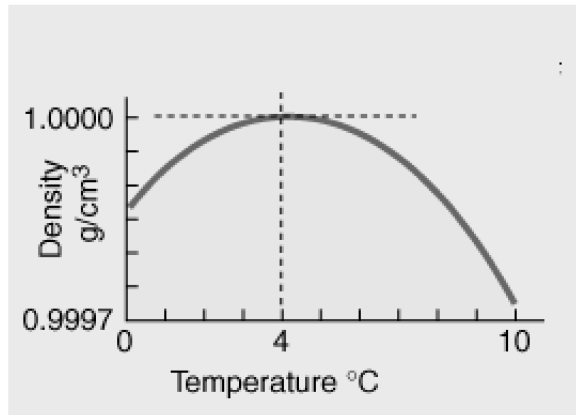
**Fig. 1.8:** Diagrama de fases da água  $p \times T$ .

Além das tradicionais fases líquida, sólida e gasosa, o diagrama apresenta as onze fases do gelo [2].

e o exterior, fazendo com que nem toda água congele e preservando, assim, a vida aquática. Variando-se a pressão, a água apresenta uma outra temperatura para a anomalia na densidade, formando uma linha de temperatura de máxima densidade (TMD) no diagrama de pressão *vs.* temperatura.

Outra anomalia presente na água é na compressibilidade à temperatura constante,  $\kappa_T$ . A compressibilidade isotérmica é a função resposta do volume por partícula,  $\delta V = V - \langle V \rangle$  quando há uma variação na pressão do sistema,  $\delta p$ . Além disso,  $\kappa_T$  está relacionada à correlação nas flutuações em  $V$ , ou seja,  $\kappa_T \propto \langle (\delta V)^2 \rangle$ . Em um líquido normal, a medida que a temperatura diminui, a compressibilidade isotérmica diminui. Isso porque para baixas temperaturas as flutuações no volume por partícula do fluido devem diminuir. A compressibilidade isotérmica da água apresenta um comportamento anômalo, quando comparada à de outros líquidos, pois possui um valor duas vezes maior que o normal e a partir de  $46^\circ\text{C}$  aumenta consideravelmente seu valor a medida que a temperatura diminui (Figura (1.10)). Esse comportamento pode ser explicado pela formação de pequenos aglomerados de moléculas a medida que a temperatura diminui. Cada molécula desse aglomerado se

arranja de maneira a formar quatro pontes de hidrogênio com as moléculas vizinhas, resultando em uma estrutura mais organizada e aberta, com um volume local maior que a média da rede, ou seja,  $\delta V > 0$ . Quanto menor a temperatura maior o tamanho e o número de aglomerados presentes na água. Por causa dessas estruturas a flutuação no volume por partícula  $\langle (\delta V)^2 \rangle$  aumenta, resultando em um comportamento anômalo da compressibilidade isotérmica, ilustrado na Figura (1.10) [12].

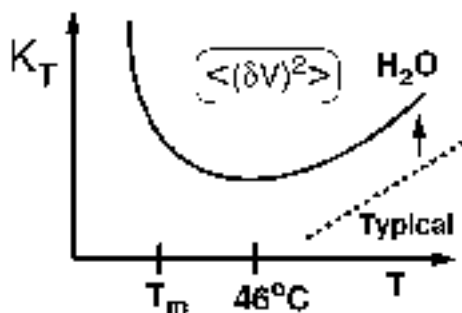


**Fig. 1.9:** Densidade da água em função da temperatura.

A densidade apresenta um máximo em  $T = 4^\circ\text{C}$  e  $1\text{ g/cm}^3$  [2].

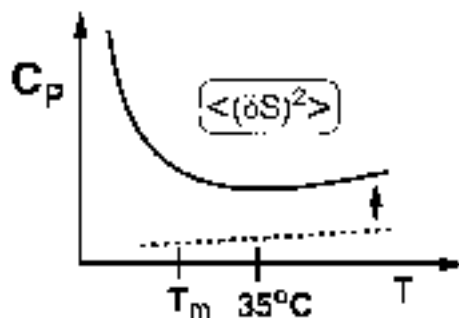
O calor específico da água a pressão constante,  $c_p$ , também apresenta um comportamento anômalo quando comparado com outros fluidos. O calor específico é a função resposta da entropia por partícula,  $\delta S = S - \langle S \rangle$ , para uma variação de temperatura,  $\delta T$ . O calor específico está relacionado às flutuações de entropia  $c_p \propto \langle (\delta S)^2 \rangle$ . Em um fluido “normal” o calor específico diminui a medida que a temperatura diminui. O calor específico da água além de assumir um valor maior que os outros fluidos, a partir de  $36^\circ\text{C}$  aumenta com a diminuição da temperatura (Figura (1.11)). Este comportamento anômalo do calor específico também pode ser explicado a partir da formação dos aglomerados de moléculas. Havendo a formação desses blocos de moléculas em estruturas mais abertas e organizadas, há uma mistura de aglomerados mais densos e outros menos densos, gerando uma entropia adicional de mistura. Neste sentido,  $\delta S$  é uma quantidade negativa que cresce em módulo a medida que a temperatura diminui e, conseqüentemente,  $\langle (\delta S)^2 \rangle$  cresce para  $T < 36^\circ\text{C}$ . Como o sistema passa de uma forma à outra, isso acarreta mais flutuações na energia e um aumento no calor específico [12].

O coeficiente de expansão térmica da água,  $\alpha_p$ , que mede a resposta  $\delta V$  do volume por partícula do sistema frente uma variação de temperatura  $\delta T$ , está relacionado à correlação das flutuações do volume e da entropia, através da relação  $\alpha_p \propto \langle \delta V \delta S \rangle$ . Quando comparado com outros líquidos, a compressibilidade isotérmica da água apresenta um valor cerca



**Fig. 1.10:** *Compressibilidade isotérmica da água em função da temperatura. A linha pontilhada representa o comportamento de fluidos normais, enquanto a linha sólida reproduz o comportamento da compressibilidade isotérmica da água. A temperatura  $T_m$  é a temperatura de congelamento da água [12].*

de três vezes menor e quando passa por 4°C, vindo de temperaturas mais altas, torna-se negativa (Figura (1.12)). A explicação para este comportamento anômalo novamente está na formação dos aglomerados de moléculas a medida que a temperatura da água diminui. Os aglomerados de moléculas têm a propriedade de ter uma entropia local menor que média, ou seja,  $\delta S = S - \langle S \rangle < 0$ , e um volume local maior que o médio do sistema,  $\delta V = V - \langle V \rangle > 0$ . Quando juntamos a contribuição dessas duas propriedades  $\langle \delta V \delta S \rangle$ , o resultado macroscópico é uma função resposta menor quando comparada com outros líquidos, inclusive assumindo valores negativos ao passar os 4°C [12].



**Fig. 1.11:** *Calor específico da água em função da temperatura. A linha pontilhada representa o comportamento normal enquanto que a linha sólida representa o comportamento do calor específico da água. A temperatura  $T_m$  é a temperatura de congelamento da água [12].*

Além das anomalias nas funções termodinâmicas, a água também apresenta anomalias dinâmicas, dentre as quais podemos citar o comportamento anômalo da auto difusão da água. O movimento das moléculas pode ser dividido em dois tipos, translacional e rotacional, e na água, ambos apresentam comportamento anômalo quando comparados com outros líquidos.

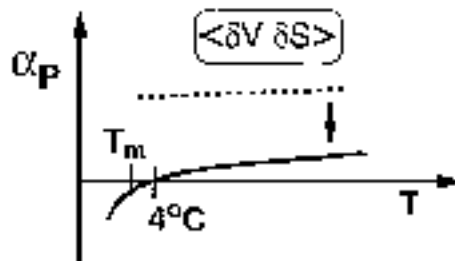
Em um fluido considerado normal, o coeficiente de difusão,  $D$ , obtido através da medida do desvio quadrático médio do deslocamento das partículas

$$\langle \Delta r^2 \rangle = 4Dt \quad , \quad (1.1)$$

(aqui ilustrado no caso bidimensional) aumenta a medida que a densidade do sistema diminui, o que é esperado visto que é mais fácil mover-se em um sistema pouco denso. No caso da água, o coeficiente de difusão translacional apresenta um máximo em um certo valor de densidade  $\rho_{D_{max}}(T)$  e, diminuindo a densidade do sistema, o coeficiente de difusão diminui até atingir um valor mínimo em  $\rho_{D_{min}}(T)$  para depois começar a subir novamente (Figura (1.13)). Este comportamento foi observado em água SPC/E (Figura (1.14)) [13]- [15].

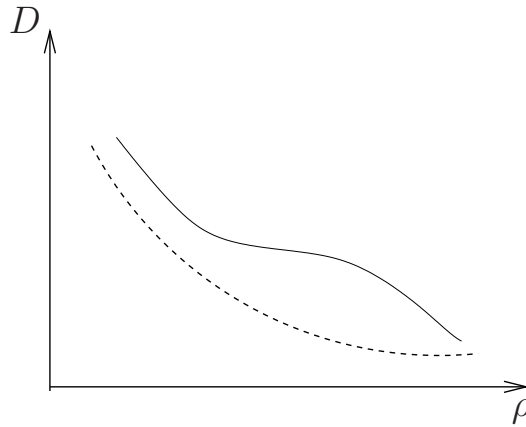
O que leva a este comportamento anômalo entre  $\rho_{D_{max}}(T)$  e  $\rho_{D_{min}}(T)$ ? A medida que a densidade aumenta a partir de  $\rho_{D_{min}}$ , o número médio de vizinhos de cada molécula passa de 4 para 5 ou 6. A presença destas moléculas intersticiais que compartilham as pontes de hidrogênio, enfraquece as ligações por ponte de hidrogênio, tornando mais fácil o movimento difusivo das moléculas de água [16]- [18].

Às densidades de máxima e mínima difusividade correspondem pressões de máxima e mínima difusividade  $p_{D_{max}}(T)$  e  $p_{D_{min}}(T)$  respectivamente. Mostrou-se para água SPC/E que as linhas de máxima e mínima difusividade envolvem a linha da temperatura de máxima densidade (Figura (1.15)) [15]- [18].



**Fig. 1.12:** Coeficiente de expansão térmica da água em função da temperatura. A linha pontilhada reproduz o comportamento esperado nos líquidos normais e a linha sólida reproduz o comportamento do coeficiente de expansão térmica da água [12].





**Fig. 1.13:** Coeficiente de difusão da água em função da densidade.

A linha pontilhada representa o comportamento dos líquidos considerados normais enquanto que a linha sólida representa o comportamento da difusão da água.

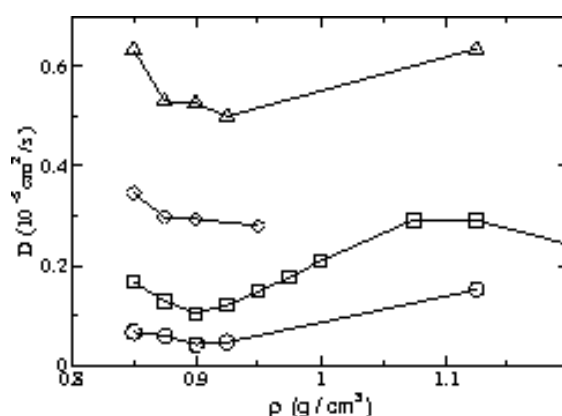
O tempo de difusão rotacional é calculado através da função de correlação rotacional

$$C_e(t) = \langle P_l(\mathbf{e}(t) \cdot \mathbf{e}(0)) \rangle , \quad (1.2)$$

onde  $P_l$  é o polinômio de Legendre de ordem  $l$  e  $\mathbf{e}(t)$  é o vetor que descreve o momento de dipolo da molécula. O tempo de difusão rotacional,  $\tau$ , corresponde ao tempo necessário para que  $C_e(t)$  decaia a  $1/e$  do seu valor inicial, e é obtido ajustando  $C_e(t)$  via uma função exponencial, normal ou estirada. Em líquidos normais as partículas giram mais rapidamente a medida que a densidade diminui, portanto, o tempo de difusão rotacional  $\tau$  diminui a medida que a densidade do líquido diminui. No caso da água, em baixas temperaturas, diminuindo a densidade a partir de uma densidade  $\rho_{\tau_{min}}$ , quando o sistema tem  $\tau = \tau_{min}$ , o tempo de difusão aumenta até o sistema atingir uma densidade  $\rho = \rho_{\tau_{max}} < \rho_{\tau_{min}}$ , onde  $\tau = \tau_{max}$ . Para  $\rho < \rho_{\tau_{max}}$  o tempo de difusão diminui com a densidade como em um fluido normal (Figura (1.16)) [13] [16] [17]. Para água SPC/E, o produto  $D \times \tau$  é, aproximadamente, uma constante que independe da densidade e temperatura do sistema (Figura (1.17)) [13]. O fato deste produto ser constante é surpreendente porque as relações de Debye-Stokes e Debye-Stokes-Einstein (cujo produto resulta em uma constante) não são válidas para auto difusão de água e não deveriam ser válidas para baixas temperaturas. Este fato possivelmente provém da direcionalidade das ligações de ponte de hidrogênio presentes na água, que impõem um acoplamento entre os movimentos de translação e rotação das moléculas.

Como mencionado no início deste capítulo, as anomalias da água, particularmente a da densidade, estão associadas à preença de duas estruturas, uma mais aberta de baixa densidade e uma fechada de alta densidade (ver Figura(1.6)). A presença destas duas estruturas e das inúmeras anomalias indicam que algo interessante pode estar ocorrendo com

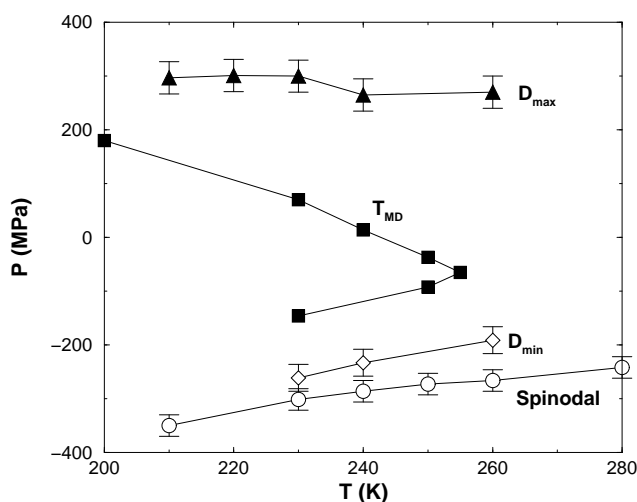
a água em seu estado metaestável a baixas temperaturas. No entanto, investigar esta região experimentalmente não é trivial. Para  $T_H < -38^\circ\text{C}$ , onde  $T_H$  é a temperatura de nucleação homogênea, a água metaestável entra na região de nucleação homogênea (também conhecida como “terra de ninguém”) onde simplesmente cristaliza. Para  $T_x < -123.15^\circ\text{C}$ , no entanto, observa-se a presença de água em uma forma superviscosa. Esta água apresenta, para  $T < T_x$ , duas fases amorfas, uma de baixa densidade (chamada LDA), e outra de alta densidade (chamada HDA) [19]. Foi igualmente observada uma transição de fase de primeira ordem entre estas fases [20]. A presença de duas fases amorfas a baixíssimas temperaturas e das diferentes anomalias levou à investigação sobre singularidades nas funções termodinâmicas na região da “terra de ninguém”



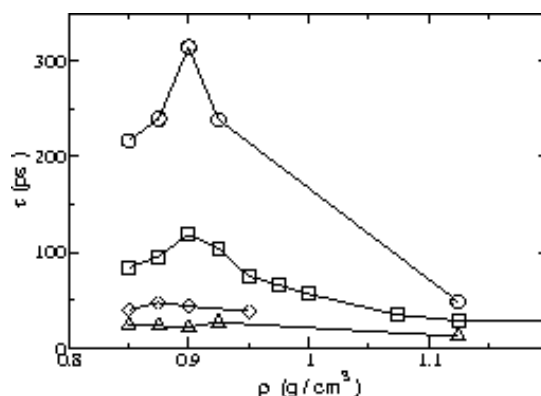
**Fig. 1.14:** Anomalia na difusão translacional para diferentes temperaturas (Água SCP/E). O coeficiente de difusão translacional apresenta um mínimo em baixas densidades, passando por um máximo em altas densidades, o que caracteriza um comportamento anômalo [14].

Primeiramente, Angell [21] observou que fazendo o gráfico da compressibilidade (ilustrado na Figura (1.10)) em uma escala logarítmica, com  $\ln|T - 228|$ , um comportamento de lei de potência surge. Uma série de experimentos foram realizados na fronteira  $T_H$ , tentando compreender a natureza da lei de potência [22] [23] [24] e sua conexão com as fases amorfas LDL e HDL [25]. Inspirados nos resultados experimentais, há três hipóteses para explicar as anomalias e o comportamento de lei de potência presente em quantidades termodinâmicas da água:

- Hipótese da estabilidade limite: a pressão da linha espinodal diminui ao resfriar o fluido, torna-se negativa e, após passar por um mínimo, aumenta seu valor entrando na região de pressões positivas em temperaturas muito baixas na região do diagrama de fases. Esse comportamento levaria a uma linha de singularidades na região de pressão positiva e, conseqüentemente, o comportamento anômalo das funções termodinâmicas



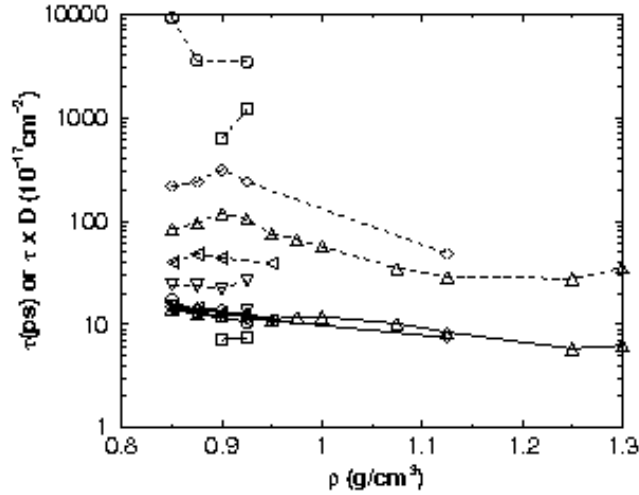
**Fig. 1.15:** Região de anomalia na densidade e na difusão translacional (Água SPC/E). A região de anomalia na densidade é limitada pelas linhas de máximo (linha superior) e mínimo (linha inferior) da difusão translacional [16].



**Fig. 1.16:** Anomalia na difusão rotacional para diferentes temperaturas (Água SPC/E). O coeficiente de difusão rotacional apresenta um máximo em baixas densidades, diminuindo seu valor até um mínimo em altas densidades [14].

ao se resfriar o fluido na região anômala é devido à proximidade da espínodal reentrante [22] [26].

- Hipótese do ponto crítico: propõe um novo ponto crítico no final da linha de transição de primeira ordem que separa duas fases líquidas de diferentes densidades. O aumento anômalo do calor específico e da compressibilidade térmica são interpretadas em termos desse novo ponto crítico [19] [27]- [32].



**Fig. 1.17:** Produto  $D \times \tau$ .

A linha contínua representa o produto  $D \times \tau$  para água SPC/E. As linhas pontilhadas representam anomalias na difusão translacional [13].

- Hipótese da singularidade livre: propõe que não há divergência nas funções termodinâmicas próximo da região anômala, as funções termodinâmicas crescem ao baixar a temperatura mas continuam finitas, atingindo um valor máximo. [33] [34] [35]

Recentemente mostrou-se que a espínodal não é reentrante [36], logo a primeira hipótese está descartada. A existência de um segundo ponto crítico entre essas duas fases, é consistente com os experimentos de Angell [21]- [24] e Bellissent-Funel [25] [37].

Recentemente resultados experimentais mostram que água superfria apresenta uma transição dinâmica do tipo frágil - forte (*fragile - strong*). Esta transição dinâmica está associada à presença de uma linha de Widom (continuação analítica de uma linha de primeira ordem). Este experimento em conjunto com sua explicação teórica são uma comprovação decisiva da existência de duas fases líquida para a água e de um segundo ponto crítico [38] [39]. Além disso, a hipótese do segundo ponto crítico tem sido explorada computacionalmente. Modelos computacionais possuem a vantagem de ser possível realizar simulações na “terra de ninguém”, bastando excluir configurações cristalinas.

Recentemente descobriu-se através de simulações do modelo SPC/E que a difusão da água apresenta um comportamento anômalo [36]. Posteriormente, tal comportamento foi comprovado experimentalmente [40].

Acredita-se que a anomalia na difusão está ligada à anomalia na densidade. Utilizando o SPC/E, que reproduz anomalia na densidade, Netz *et al.* [13] encontraram anomalia na

difusão da água SPC/E super resfriada em pressões negativas, tanto na difusão rotacional quanto na difusão translacional. Foi proposto que as anomalias na difusão são devidas à duas características estruturais da água: a distribuição do número de pontes de hidrogênio entre moléculas e a porcentagem de moléculas com um certo número de vizinhos.

Debenedetti [15] mostrou para a água SPC/E que as anomalias na difusão translacional e rotacional estão ligadas à anomalia na densidade e ao comportamento estrutural da água.

Prielmeier *et al.* [40] mediram experimentalmente os coeficientes de difusão rotacional e translacional da água no estado super resfriado e a pressão de 300MPa e observaram um comportamento anômalo nos dois coeficientes de difusão (translacional e rotacional). Observou-se que o processo de difusão rotacional é muito mais afetado por variações de pressão que o processo de difusão translacional, devido à estrutura tetraédrica que as moléculas de água preferem formar a baixos valores de temperatura e pressão. Já o processo de difusão translacional é muito mais influenciado por variações de temperatura e densidade do sistema.

Seria possível explicar as anomalias da água através de modelos simples? Uma das primeiras tentativas neste sentido foi realizada por Hemmer e Stell [41] que propuseram um modelo tipo rampa repulsiva. A presença de duas distâncias repulsivas, ou seja, duas escalas de interação foi amplamente explorada em modelos contínuos [42]- [48] como em uma rede cristalina [33] [49]- [55]. Observa-se que, sob certas condições alguns destes modelos apresentam anomalia na densidade e, que, ao incluir-se um termo atrativo, um segundo ponto crítico surge em alguns casos. Observa-se que a existência na anomalia na densidade não implica a presença de um segundo ponto crítico e vice-versa. Infelizmente ainda não existe uma prescrição que estabeleça exatamente qual deve ser a forma do potencial de duas escalas para que a anomalia na densidade apareça ou qual deve ser a relação entre a presença da anomalia na densidade e de um segundo ponto crítico. Além do comportamento termodinâmico, é necessário verificar que potencial de duas escalas apresentam as anomalias dinâmicas da água. Recentemente mostrou-se que um modelo de duas escalas tipo rampa apresenta anomalia na difusão translacional [41]- [44] [48] [56] [57]. Netz *et al.* mostraram igualmente que este modelo apresenta anomalia na difusão rotacional. O modelo estudado por Netz *et al.* não apresenta anisotropia espacial, logo o produto  $D \times \tau$  não é uma constante independente da temperatura, confirmando a hipótese de que a constância de  $D \times \tau$  para água tem base na direcionalidade das interações da água [49].

Nesta dissertação iremos testar a hipótese de que as anomalias na densidade e na difusão translacional estão relacionadas à presença de duas escalas de interação e que as duas anomalias se relacionam através da imposição de direcionalidade nas ligações. Para tanto, iremos estudar a termodinâmica e a dinâmica de um modelo de gás de rede com interações direcionais que representam as pontes de hidrogênio. Este modelo será estudado via simulação Monte Carlo e análise em  $T = 0$ . Iremos encontrar o diagrama de fases pressão

*vs.* temperatura e a dependência da constante de difusão com a densidade. Da análise do comportamento da densidade com a temperatura a pressão constante iremos mostrar que este sistema apresenta anomalia na densidade, ou seja, a uma pressão constante, baixando a temperatura, a densidade aumenta apresentando um máximo em  $T_{\rho_{max}}(p)$  similar à presente na água.

Igualmente iremos mostrar que o coeficiente de difusão para baixas temperaturas apresenta um máximo em uma densidade  $\rho_{D_{max}}(T)$  ao baixarmos a densidade. Se a densidade decrescer ainda mais a difusão apresenta um mínimo em uma densidade  $\rho_{D_{min}}(T) < \rho_{D_{max}}(T)$ . As densidades  $\rho_{D_{min}}(T)$  e  $\rho_{D_{max}}(T)$  correspondem às pressões  $p_{D_{min}}$  e  $p_{D_{max}}$ , respectivamente. As linhas formadas pela pressão de mínima,  $p_{D_{min}}$ , e máxima,  $p_{D_{max}}$ , difusividade para diferentes temperaturas serão comparadas com a linha de temperatura de máxima densidade para diferentes pressões. Destas comparações seremos capazes de estabelecer uma relação entre os modelos de duas escalas como utilizado neste estudo e modelos computacionais para a água. Apesar da confirmação para água metaestável, o polimorfismo líquido e a coexistência entre duas fases líquidas também pode vir a existir em outros líquidos associativos ou não-associativos. Como exemplo podemos citar os metais líquidos [58], sílica [59], fósforo [60] [61] e grafite [62].

No Capítulo 2 apresentamos o modelo utilizado no desenvolvimento desta dissertação, no Capítulo 3 introduzimos as noções de simulação Monte Carlo necessárias ao estudo desta dissertação. No Capítulo 4 apresentamos os resultados termodinâmicos do modelo, tal como diagrama de fases pressão *vs.* temperatura e potencial químico *vs.* temperatura, obtidos via simulação Monte Carlo. No Capítulo 5 a teoria para obter o coeficiente de difusão translacional é apresentada assim como os resultados para o nosso modelo são mostrados. As conclusões encerram esta dissertação no Capítulo 6.

## Capítulo 2

# O Modelo

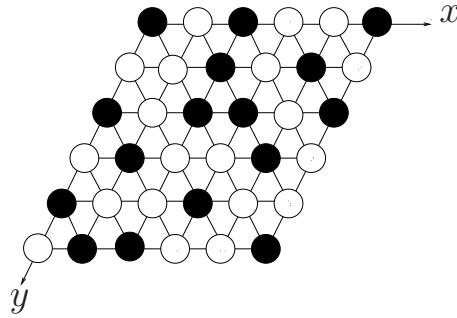
### 2.1 Introdução

Neste capítulo estudaremos o modelo utilizado nesta dissertação, introduzido primeiramente por Henriques e Barbosa [52] [53]. O modelo descreve, em duas dimensões, um sistema de partículas que interagem através de um potencial que contém um termo isotrópico atrativo,  $v$ , do tipo “van de Waals”, e um direcional,  $u$ , que pode ser nulo ou repulsivo. Este modelo tem por objetivo representar a anomalia na densidade presente na água. Juntamente com o modelo, apresentaremos os diagramas de fase pressão *vs.* temperatura e potencial químico *vs.* temperatura para  $\bar{T} = 0$

### 2.2 Descrição do Modelo

Considere uma rede triangular, Figura (2.1), na qual os sítios podem ou não estar ocupados por moléculas. Cada sítio  $i$  é representado por duas variáveis: uma variável de ocupação,  $\sigma_i$ , e uma variável de braço,  $\tau_i^k$ . A variável de ocupação assume o valor  $\sigma_i = 0$  quando o sítio  $i$  está desocupado, e  $\sigma_i = 1$ , quando o mesmo está ocupado por uma partícula, não sendo permitida dupla ocupação nos sítios. A variável de braço  $\tau_i^k$  representa a possibilidade de formação de uma ponte de hidrogênio de uma dada partícula com as partículas vizinhas, onde  $i$  representa o índice da partícula e  $k$  o índice da variável de braço. As interações de ponte são representadas da seguinte maneira: cada molécula possui seis braços, dentre os quais quatro são as variáveis térmicas do gelo e assumem o valor  $\tau_i^k = \pm 1$  e dois braços são inertes, assumindo o valor  $\tau_i^k = 0$ .

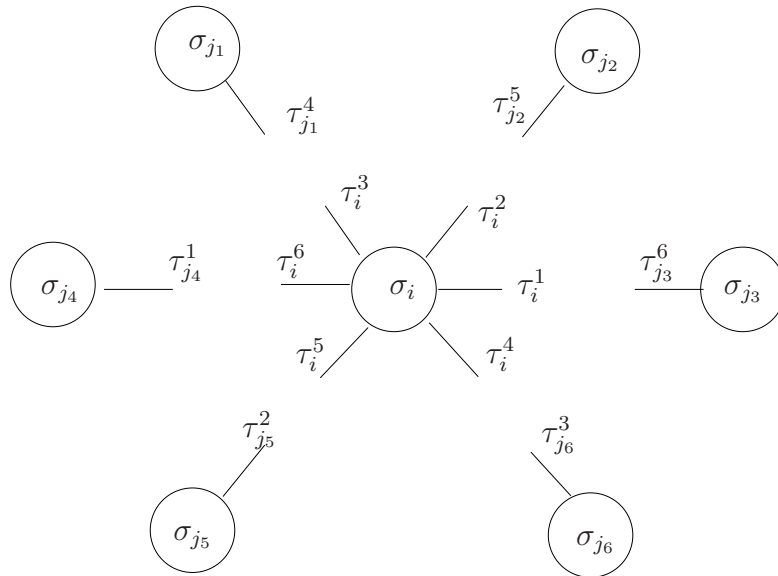
Uma ligação se forma quando um braço assume o valor  $\tau_i^k = 1$ , braço doador, e o braço do sítio vizinho assume o valor  $\tau_j^{7-k} = -1$ , braço receptor, com a regra  $k + l = 7$ , conforme a Figura (2.2). Conseqüentemente, uma ponte de hidrogênio será formada quando o produto entre as variáveis de braço de duas moléculas vizinhas for igual a  $\tau_i^k \tau_j^l = -1$ . Os braços inertes assumem o valor  $\tau_i^k = 0$  e nunca formam pontes, sendo sempre



**Fig. 2.1:** Rede Triangular.

Os círculos brancos representam sítios desocupados, enquanto que os círculos pretos representam os sítios ocupados.

diagonalmente opostos para reproduzir a simetria existente nas ligações entre moléculas de água (Figura (2.3)). Como não há restrições quanto à posição dos braços ligantes, cada molécula pode assumir dezoito configurações (Figura (2.4)). Neste estudo vamos considerar que as moléculas interagem apenas com os seis primeiros vizinhos.

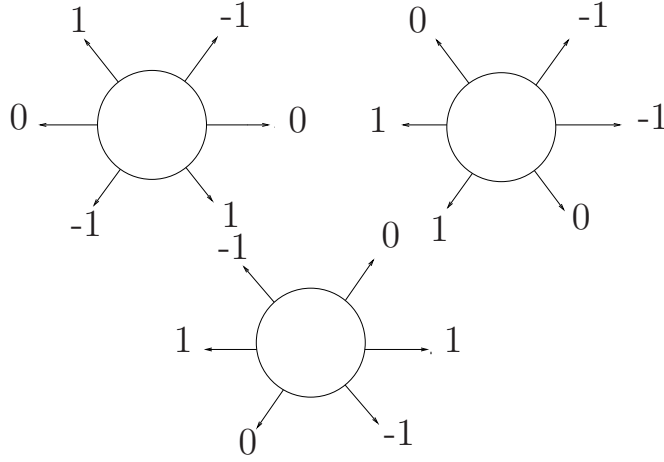


**Fig. 2.2:** Regra de interação entre braços vizinhos.

A soma entre os índices da variável de braço do sítio central e a variável de braço de seus vizinhos deve ser 7.

Chamamos de  $x$  o eixo das linhas e  $y$  o eixo das colunas, de maneira que o sítio  $(x, y)$  tem como primeiros vizinhos os sítios  $(x; y - 1)$ ,  $(x; y + 1)$ ,  $(x - 1; y)$ ,  $(x + 1; y)$ ,  $(x - 1; y - 1)$  e  $(x + 1; y + 1)$ , conforme Figura (2.5).





**Fig. 2.3:** Variáveis de Braço.

Os braços inertes,  $\tau_i^k = 0$ , são sempre diagonalmente opostos para representar a simetria existente nas ligações de ponte de hidrogênio.

O Hamiltoniano do sistema é dado por:

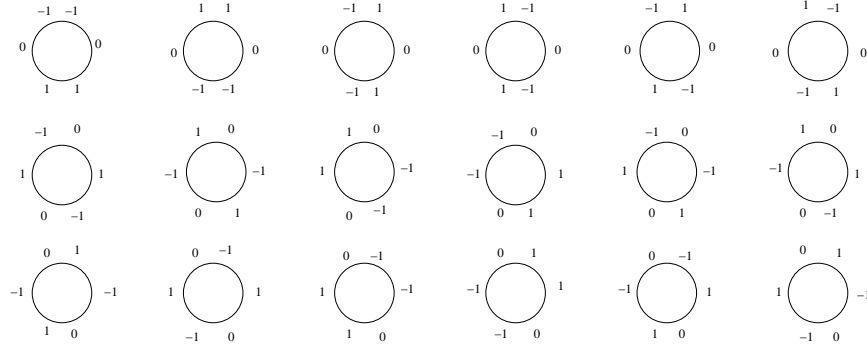
$$\tilde{\mathcal{H}} = (-v + 2u) \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j + u \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j \sum_{k=1}^6 \sum_l^* [(1 - \tau_i^k \tau_j^l) \tau_i^k \tau_j^l] \quad (2.1)$$

onde  $v$  é a interação de van der Waals,  $u$  é a interação de ponte de hidrogênio, a soma em  $l$  limita-se apenas ao braço que aponta para o sítio e obedece à regra  $k + l = 7$  e o símbolo  $\langle \rangle$  denota soma entre primeiros vizinhos. A primeira soma na equação acima, para  $u > v/2$ , representa um carço duro atenuado. Note que para que duas moléculas formem ponte, é necessário que o produto entre as variáveis de braço seja  $\tau_i^k \tau_j^l = -1$ . Quando duas moléculas não formam ponte, o segundo termo da Eq.(2.1) é nulo e o sistema é penalizado, aumentando sua energia de um fator  $2u$ , ou seja, a energia desta ligação tem a forma  $e_i^k = -v + 2u$ . Caso a partícula faça uma ponte com sua vizinha, a segunda soma na Eq.(2.1) cancela o segundo termo da primeira soma de maneira que a energia de interação entre esses braços assume o valor  $e_i^k = -v$ . Resumindo, tem-se que

- $e_i^k = -v$  para pares de braços ligantes ( $\tau_i^k \tau_j^l = -1$ );
- $e_i^k = -v + 2u$  para pares de braços não ligantes ( $\tau_i^k \tau_j^l = 0, 1$ ).

Conseqüentemente podemos pensar que  $v$  atua como uma interação “tipo” van de Waals enquanto  $2u$  atua como um carço duro atenuado.

Para sistemas com número de partículas variável, deve-se trabalhar no ensemble Grande Canônico e, no cálculo da função de grande partição, introduz-se o fator  $e^{\beta N \mu}$ , onde  $\mu$  é



**Fig. 2.4:** *Dezoito estados de braço acessíveis à cada molécula.*

o potencial químico. Por simplicidade, pode-se generalizar o Hamiltoniano incluindo esse fator na Eq.(2.1), que assume a forma

$$\mathcal{H} = \tilde{\mathcal{H}} - \mu N \quad ,$$

ou seja,

$$\mathcal{H} = (-v + 2u) \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j + u \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j \sum_{k=1}^6 \sum_l^* [(1 - \tau_i^k \tau_j^l) \tau_i^k \tau_j^l] - \mu \sum_i \sigma_i \quad (2.2)$$

que passaremos a denominar de Hamiltoniano. Novamente nesta expressão soma-se apenas a contribuição dos vizinhos próximos, com exceção do último termo no qual deve-se somar sobre todos os sítios da rede, pois todas as partículas contribuem com o termo de potencial químico.

Usaremos condições de contorno periódicas, de maneira que os sítios da coluna 1 interagem com os sítios da coluna  $L$  e vice-versa. O mesmo é válido para as linhas. Dessa forma, o sítio  $(L; L)$  tem como vizinhos:  $(L; L - 1)$ ,  $(L; 1)$ ,  $(L - 1; L - 1)$ ,  $(L - 1; 1)$ ,  $(L - 1; L)$  e  $(1; L)$ .

Para calcular as relações termodinâmicas do modelo, deve-se levar em conta apenas a Eq.(2.2), referente à sua energia interna. Pode-se, então, definir o grande potencial como

$$\Phi = \langle \mathcal{H} \rangle - TS \quad (2.3)$$

onde

$$\langle \mathcal{H} \rangle = \langle \tilde{\mathcal{H}} \rangle - \mu N = E - \mu N \quad . \quad (2.4)$$

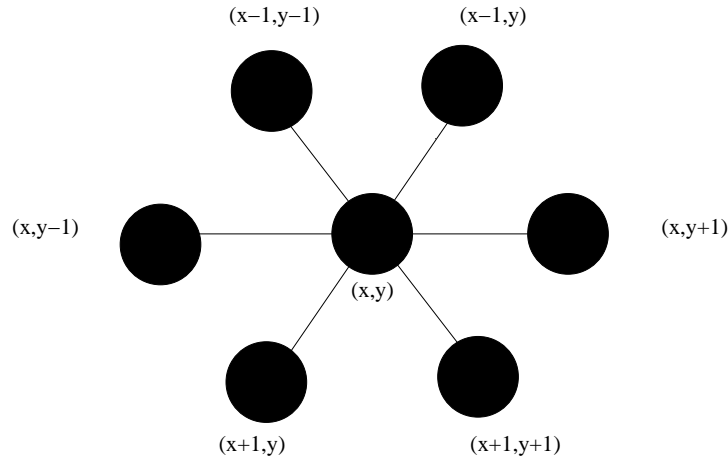


Fig. 2.5: Os vizinhos do sítio  $(x,y)$  na rede triangular.

## 2.3 As Diferentes Fases do Sistema em $T=0$

Para encontrar as diferentes fases do sistema é conveniente inicialmente considerar o comportamento do sistema para  $T = 0$ , o que também é válido para temperaturas próximas de zero. Neste caso, o potencial grande canônico tem a forma

$$\Phi(T = 0) = \langle \mathcal{H} \rangle = \langle \tilde{\mathcal{H}} \rangle - \mu N = E - \mu N . \quad (2.5)$$

Para calcular a energia interna do sistema em suas diferentes fases, desenha-se uma rede triangular com  $N$  sítios. Após, contam-se as interações de cada sítio com seus seis primeiros vizinhos e divide-se pelo número de sítios na rede. A contribuição do potencial químico é dada pela divisão do número de sítios ocupados pelo número total de sítios na rede.

Para potenciais químicos elevados é energeticamente favorável para o sistema ter a rede cheia. A competição entre as forças atrativas e o potencial tipo caroço duro atenuado permite a formação de duas estruturas na rede: uma mais compacta, e portanto mais densa, e outra mais aberta e menos densa. Isto ocorre pois a formação de pontes de hidrogênio é energeticamente favorável para o sistema, e, portanto, devemos procurar por fases que permitam que cada partícula forme quatro pontes. Existem duas fases que satisfazem essa exigência. São elas:

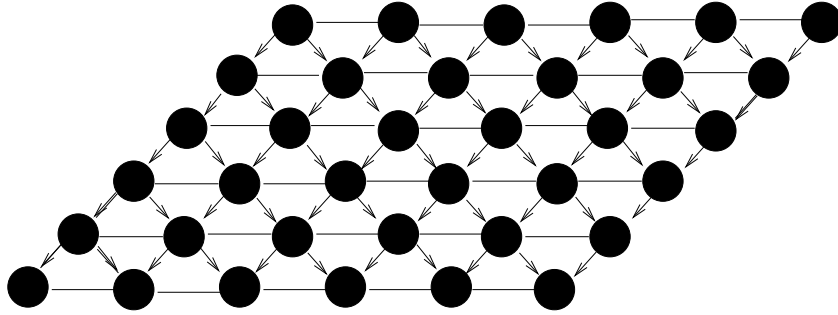
- Líquido de Alta Densidade (LAD): é o estado no qual todos os sítios da rede estão ocupados (Figura (2.6)). Em uma rede triangular com  $N$  sítios ocupados, há  $3N$  interações de van der Waals entre vizinhos próximos. As interações de ponte não são totalmente satisfeitas, visto que cada sítio pode formar apenas 4 pontes, o que fornece duas pontes por sítio. Logo, há  $N$  interações de ponte não satisfeitas, ou seja,  $N$

penalizações por não formar ponte com o sítio vizinho. Portanto, o termo de energia livre por sítio é dado por

$$e_{LAD} = \frac{E_{LAD}}{N} = -3v + 2u \ ,$$

aonde  $E_{LAD} = \langle \tilde{\mathcal{H}} \rangle_{LAD}$ . O grande potencial por sítio tem a forma

$$\phi_{LAD} = \frac{\Phi_{LAD}}{N} = -3v + 2u - \mu \ . \quad (2.6)$$



**Fig. 2.6:** *Líquido de Alta Densidade.*

*Todos os sítios da rede estão ocupados, mas cada molécula faz pontes de hidrogênio com apenas quatro de seus seis vizinhos ocupados, as setas representam as interações de ponte de hidrogênio.*

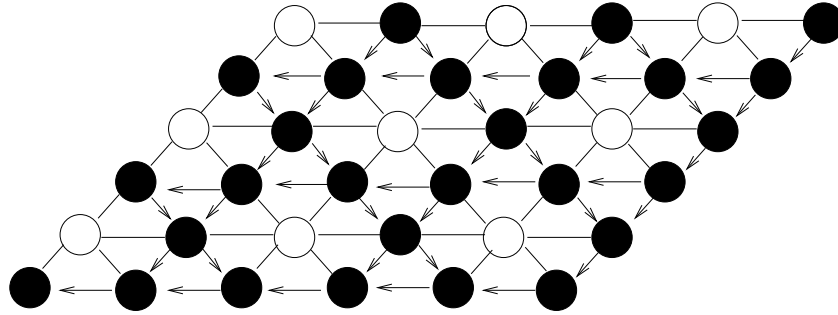
- Líquido de Baixa Densidade (LBD): é o estado no qual  $\frac{3}{4}$  da rede está ocupada por moléculas (Figura (2.7)). Neste caso, há somente  $2N$  possíveis interações de van der Waals por sítio. Todas as partículas formam quatro pontes, e como não existem partículas vizinhas não formando ponte de hidrogênio, não há termo de punição,  $2u$ . Portanto o termo de energia livre por sítio é dado por

$$e_{LBD} = \frac{E_{LBD}}{N} = -\frac{3}{2}v \ ,$$

aonde  $E_{LBD} = \langle \tilde{\mathcal{H}} \rangle_{LBD}$ . O grande potencial por sítio assume a forma

$$\phi_{LBD} = \frac{\Phi_{LBD}}{N} = -\frac{3}{2}v - \frac{3}{4}\mu \ . \quad (2.7)$$

Para potenciais químicos muito baixos a rede fica vazia, como em um gás de rede tradicional, portanto deve existir uma fase gasosa.



**Fig. 2.7:** *Líquido de Baixa Densidade.*

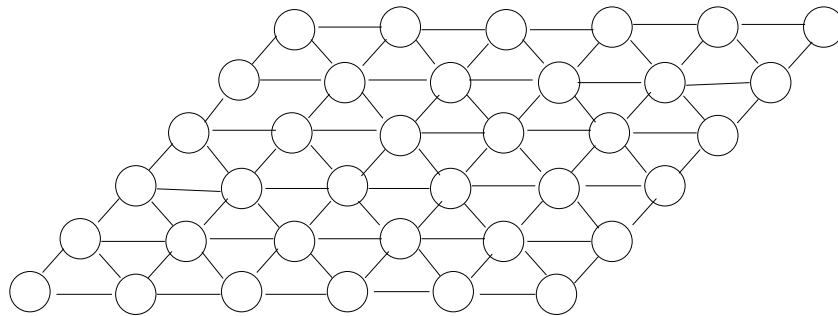
$\frac{3}{4}$  da rede são sítios ocupados. Cada sítio ocupado faz quatro ligações do tipo ponte de hidrogênio, representadas por setas, com as únicas quatro moléculas vizinhas ocupadas.

- Gás: é o estado no qual todos os sítios estão desocupados (Figura (2.8)). Neste caso não há interações entre vizinhos e por isso a energia total é nula

$$e_{gas} = 0 \text{ ,}$$

e o grande potencial por sítio é igualmente nulo

$$\phi_{gas} = \frac{\Phi_{gas}}{N} = 0 \text{ .} \tag{2.8}$$



**Fig. 2.8:** *Gás*

*Na fase gasosa todos os sítios da rede estão desocupados.*

### 2.3.1 Propriedades da Rede no Estado Fundamental

Agora que as fases do sistema estão estabelecidas, devemos analisar o comportamento do sistema para  $T = 0$  e com  $v = 1$  e  $u = 1$ , que são os parâmetros utilizados neste estudo. No caso do potencial químico positivo e elevado,  $\mu \rightarrow +\infty$ , a fase de menor energia é a fase

líquido de alta densidade e, portanto, esta é a fase mais estável. À medida que o potencial químico diminui, as interações repulsivas tornam-se relevantes e a fase de líquido de alta densidade pode deixar de ser a mais estável, podendo ocorrer uma transição de fase. Como o potencial químico ainda é elevado, a nova fase do sistema deve ser ainda razoavelmente compacta, ou seja, a fase de líquido de baixa densidade.

Para que o sistema passe da fase líquido de alta densidade para a fase líquido de baixa densidade é necessário que o grande potencial por sítio da fase de baixa densidade seja menor que o grande potencial por sítio da fase de alta densidade, ou seja,

$$\phi_{LBD} < \phi_{LAD} .$$

Substituindo pelas Eqs.(2.6) e (2.7),

$$-\frac{3}{2}v - \frac{3}{4}\mu < -3v + 2u - \mu$$

de onde se obtém a condição

$$\mu < -6v + 8u \quad (2.9)$$

para que a fase de líquido de baixa densidade seja a fase mais estável. Portanto, em  $T = 0$  e

$$\mu_1 = -6v + 8u \quad (2.10)$$

ocorre a transição entre a fase de líquido de alta densidade e o líquido de baixa densidade. Este é o potencial químico de coexistência entre as fases líquido de alta densidade e líquido de baixa densidade em  $T = 0$ .

Baixando ainda mais o potencial químico, para  $\mu < 0$ , torna-se favorável que o sistema fique vazio e outra transição de fase ocorre. Esta é a transição entre as fases líquido de baixa densidade e gás. Para que isso ocorra é necessário que o grande potencial por sítio da fase gasosa seja menor que o grande potencial por sítio da fase líquido de baixa densidade, ou seja,

$$\phi_{gas} < \phi_{LBD} .$$

Comparando as Eqs.(2.7) e (2.8), obtém-se a condição

$$\mu < -2v . \quad (2.11)$$

e em

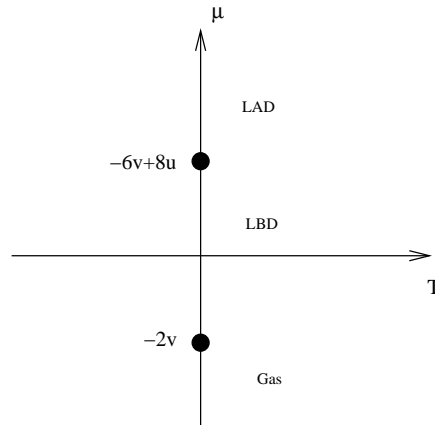
$$\mu_2 = -2v \quad (2.12)$$

ocorre a transição de fase entre o líquido de baixa densidade e a fase gás. Este é o potencial químico da coexistência entre a fase gasosa e líquido de baixa densidade em  $T = 0$ .

Pode-se então, resumir as fases do sistema em função do potencial químico conforme a Tabela (2.1) e a Figura (2.9).

$\mu > -6v + 8u$	fase líquido de alta densidade
$-6v + 8u > \mu > -2v$	fase líquido de baixa densidade
$\mu < -2v$	fase gás

**Tab. 2.1:** Fases do Sistema - Potencial Químico



**Fig. 2.9:** Potencial químico de cada fase do sistema em  $T=0$ .

Agora vamos calcular o intervalo de pressões para o qual cada uma destas fases torna-se a mais estável, bem como a pressão de coexistência entre cada uma das fases do sistema. Para obter o comportamento da pressão a partir do potencial químico e da temperatura, usa-se a equação de Gibbs-Duhem,

$$SdT - Vdp + Nd\mu = 0 \quad . \quad (2.13)$$

Para uma temperatura fixa ( $T = 0$ ),

$$Vdp = Nd\mu \quad , \quad (2.14)$$

ou

$$\int_{p_0}^p dp = \int_{\mu_0}^{\mu} \frac{N}{V} d\mu \quad . \quad (2.15)$$

Iniciando pela fase gás, na qual a pressão é nula, é evidente que na linha de coexistência entre a fase gás e a fase líquido de baixa densidade a pressão também é nula. No caso de

coexistência entre as fases de líquido de baixa e alta densidade deve-se integrar sob a região de estabilidade da fase líquido de baixa densidade, ou seja,  $-6v + 8u > \mu > -2v$ . Usando  $\rho = \frac{3}{4}$  e  $P_0 = 0$  na Eq.(2.15), obtemos

$$\int_0^{p_{LBD}} dp = \frac{3}{4} \int_{-2v}^{-6v+8u} d\mu$$

$$p_{LBD} = -3v + 6u . \quad (2.16)$$

Então, em  $T = 0$  a coexistência entre as fases líquido de baixa densidade e a fase líquido de alta densidade ocorre para a pressão  $p = -3v + 6u$ . Novamente é possível resumir as fases do sistema em função da pressão de cada fase, conforme a Tabela (2.2) e na Figura (2.10).

$p > -3v + 6u$	fase líquido de alta densidade
$-3v + 6u > p > 0$	fase líquido de baixa densidade
$p = 0$	fase gás

Tab. 2.2: Fases do Sistema - Pressão

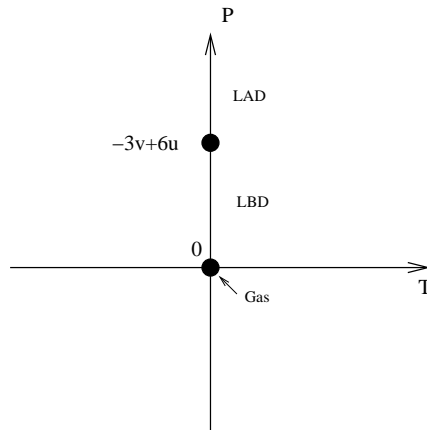


Fig. 2.10: Pressão de cada fase do sistema em  $T=0$ .

## 2.4 Resumo

Neste capítulo introduzimos o modelo utilizado nesta dissertação para descrever um sistema onde as partículas interagem através de um potencial repulsivo tipo caroço duro atenuado e através de graus de liberdades orientacionais. Cada partícula é representada



por uma variável de ocupação e por uma variável de braço que representa as interações de ponte de hidrogênio.

O sistema é descrito pelo hamiltoniano

$$\mathcal{H} = (-v + 2u) \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j + u \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j \sum_{k=1}^6 \sum_l^* [(1 - \tau_i^k \tau_j^l) \tau_i^k \tau_j^l] - \mu \sum_i \sigma_i \quad (2.17)$$

onde  $v$  representa a interação de van der Waals,  $u$  representa a interação de ponte e o termo de potencial químico determina a variação do número de partículas na rede. Estudamos o sistema no estado fundamental,  $T = 0$ . Vimos que o sistema apresenta três fases distintas: líquido de alta densidade, líquido de baixa densidade e gás. As fases de líquido de alta densidade e de baixa densidade coexistem, em  $T = 0$ , em  $\mu_1 = -6v + 8u$  e  $p_1 = -3v + 6u$ ; as fases líquido de baixa densidade e gás coexistem, em  $T = 0$ , em  $\mu_2 = -2v$  e  $p_2 = 0$ .

## Capítulo 3

# Método Monte Carlo

### 3.1 Introdução

Neste capítulo, iremos introduzir conceitos básicos sobre o método de simulação Monte Carlo e sua conexão com princípios da Mecânica Estatística. Uma visão geral dos algoritmos utilizados na simulação das propriedades estáticas e dinâmicas do sistema será igualmente apresentada.

### 3.2 A Mecânica Estatística

A teoria da Mecânica Estatística produz uma descrição macroscópica termodinâmica dos sistemas físicos a partir de uma distribuição de probabilidades das partículas do sistema se encontrarem em um conjunto de estados  $\{\nu\}$ . Supondo-se um sistema de partículas em contato com um reservatório de temperatura e de partículas em um estado inicial  $\alpha$ , é permitido que o sistema passe a uma configuração  $\nu$ , com uma certa probabilidade. Se a taxa de transição entre os estados  $\alpha$  e  $\nu$  é dada por

$$R(\alpha \rightarrow \nu) \quad , \quad (3.1)$$

a probabilidade do sistema passar de um estado qualquer para um estado  $\nu$  é dada por:

$$\sum_{\alpha} \omega_{\alpha}(t) R(\alpha \rightarrow \nu) \quad (3.2)$$

onde a soma em  $\alpha$  ocorre sobre todos os estados que o sistema pode assumir,  $\omega_{\alpha}$  é a probabilidade do sistema estar em um estado inicial  $\alpha$  em um certo instante de tempo e obedece à condição de normalização:

$$\sum_{\alpha} \omega_{\alpha}(t) = 1 \quad . \quad (3.3)$$

A variação temporal da probabilidade do sistema estar no estado  $\alpha$ , é dada pela diferença entre a taxa de transição de um estado  $\nu$  para um estado  $\alpha$  vezes a probabilidade do sistema estar no estado  $\nu$  e a taxa de transição de  $\alpha$  para  $\nu$  vezes a probabilidade de estar no estado  $\alpha$ , ou seja

$$\frac{d\omega_\alpha}{dt} = \sum_\nu \omega_\nu(t)R(\nu \rightarrow \alpha) - \sum_\nu \omega_\alpha(t)R(\alpha \rightarrow \nu) . \quad (3.4)$$

A Eq.(3.4) é conhecida como *Equação Mestra* e descreve a evolução temporal de uma distribuição de probabilidades.

O equilíbrio térmico é alcançado quando a probabilidade do sistema estar em um certo estado  $\alpha$  for independente do tempo, ou seja,

$$\frac{d\omega_\alpha}{dt} = 0 . \quad (3.5)$$

Esta expressão é sempre satisfeita no limite de tempos muito grandes. Logo a probabilidade de ocupação no equilíbrio pode ser definida como:

$$p_\alpha = \lim_{t \rightarrow \infty} \omega_\alpha(t) . \quad (3.6)$$

Como o sistema é estudado no ensemble grande canônico no qual o sistema está em contato com um reservatório térmico a temperatura  $T$ , juntamente com um reservatório de partículas a potencial químico  $\mu$ , a probabilidade de ocupação no equilíbrio é dada por:

$$p_\alpha = \frac{1}{\Xi} e^{-\beta(E_\alpha - \mu N_\alpha)} \quad (3.7)$$

onde  $E_\alpha$  é a energia do estado  $\alpha$ ,  $\beta = 1/k_B T$  (onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann),  $\mu$  é o potencial químico e  $N_\alpha$  é o número de partículas no estado  $\alpha$ .

A constante de normalização  $\Xi$ , definida como a função de grande partição, é dada por:

$$\Xi = \sum_\alpha e^{-\beta(E_\alpha - \mu N_\alpha)} . \quad (3.8)$$

Dentro desta distribuição de probabilidades o valor esperado de uma grandeza é calculado através da relação:

$$\langle \mathcal{A} \rangle = \sum_\alpha p_\alpha \mathcal{A}_\alpha \quad (3.9)$$

ou

$$\langle \mathcal{A} \rangle = \frac{\sum_\alpha \mathcal{A}_\alpha e^{-\beta(E_\alpha - \mu N_\alpha)}}{\sum_\alpha e^{-\beta(E_\alpha - \mu N_\alpha)}} . \quad (3.10)$$

### 3.3 A Simulação

O método de *Monte Carlo* (MC) permite calcular o valor esperado dos observáveis termodinâmicos. Em Mecânica Estatística, este valor esperado é calculado usando a Eq.(3.9), somando sobre todos os possíveis estados do sistema. No entanto, isto não é computacionalmente viável, devido ao número astronômico de configurações. Porém, podemos encontrar uma aproximação para o valor médio, Eq.(3.10), da variável de interesse, utilizando apenas as configurações mais prováveis. O método MC tem por finalidade encontrar esses estados mais prováveis ao sistema, tornando o cálculo do observável acessível computacionalmente.

Para encontrar as configurações mais prováveis selecionamos vários estados ao acaso, um determinado estado  $\alpha$  será aceito para formar o conjunto de estados com uma certa probabilidade  $P_\alpha$ . Este processo de sorteio e aceite é repetido até completarmos o conjunto de estados relacionados com  $M$  elementos. A partir deste conjunto de estados possíveis, encontramos que a probabilidade de encontrarmos o sistema numa configuração  $\alpha_i$  ( $i = 1, \dots, M$ ) é dada pela regra de Bayes:

$$\Gamma_{\alpha_i} = \frac{\eta_{\alpha_i}^{-1} e^{-\beta(E_{\alpha_i} - \mu N_{\alpha_i})}}{\sum_{i=1}^M \eta_{\alpha_i}^{-1} e^{-\beta(E_{\alpha_i} - \mu N_{\alpha_i})}} \quad (3.11)$$

que obedece à normalização

$$\sum_{\alpha_i} \Gamma_{\alpha_i} = 1 \quad . \quad (3.12)$$

Agora é possível descobrir a média das medidas da variável  $\mathcal{A}$  dada pela soma sobre  $M$   $\alpha_i$  estados selecionados com uma probabilidade  $\Gamma_{\alpha_i}$ , ou seja, o valor médio do observável  $\mathcal{A}$  é dado por:

$$\mathcal{A}_M = \frac{\sum_{i=1}^M \mathcal{A}_{\alpha_i} \eta_{\alpha_i}^{-1} e^{-\beta(E_{\alpha_i} - \mu N_{\alpha_i})}}{\sum_{i=1}^M \eta_{\alpha_i}^{-1} e^{-\beta(E_{\alpha_i} - \mu N_{\alpha_i})}} \quad . \quad (3.13)$$

Os estados que realmente são relevantes ao sistema (e que devem fazer parte do conjunto de  $M$  estados) e que são relevantes no cálculo do observável  $\mathcal{A}$  devem ser escolhidos de maneira que extremizem a probabilidade  $\Gamma_{\alpha_i}$  e, portanto, a energia grande potencial do sistema. O extremo de  $\Gamma_{\alpha_i}$  ocorre para:

$$\eta_{\alpha_i} = \frac{1}{\Xi} e^{-\beta(E_{\alpha_i} - \mu N_{\alpha_i})} \quad . \quad (3.14)$$

Neste caso, a Eq.(3.13) pode ser escrita como:

$$\mathcal{A}_M = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M \mathcal{A}_{\alpha_i} \quad (3.15)$$

que é a estimativa do valor de  $\mathcal{A}$  no equilíbrio térmico pelo método MC.

Para realizar o processo de sorteio e aceite dos estados para nosso sistema utilizamos o *Processo Markoviano*, que define a passagem do sistema em um estado  $\alpha$  para outro  $\nu$ ,  $R(\alpha \rightarrow \nu)$ , através da probabilidade  $P(\alpha \rightarrow \nu)$ , tal que:

- (a)  $P(\alpha \rightarrow \nu)$  é invariante no tempo;
- (b)  $P(\alpha \rightarrow \nu)$  depende apenas dos estados  $\alpha$  e  $\nu$ , sem considerar outros estados passados;
- (c)  $P(\alpha \rightarrow \nu)$  é normalizada, ou seja,

$$\sum_{\nu} P(\alpha \rightarrow \nu) = 1 ; \quad (3.16)$$

- (d)  $P(\alpha \rightarrow \alpha) \neq 0$ , ou seja, a probabilidade do sistema continuar no estado  $\alpha$  é não nula.

Se usarmos os processos Markovianos repetidas vezes teremos uma cadeia Markoviana de estados. A razão para usarmos a cadeia Markoviana nas simulações MC é o fato dela permitir que, partindo de um estado  $\alpha$  qualquer chegar-se a um estado  $\nu$  qualquer, ao aplicarmos o processo probabilístico repetidas vezes.

Ainda é necessário que mais uma condição seja satisfeita para que a cadeia Markoviana satisfaça a distribuição proposta pela Eq.(3.7).

A partir da equação mestra, Eq.(3.4), podemos calcular a probabilidade de encontrarmos o sistema no estado  $\alpha$  no tempo  $(t + 1)$ . Usando a Eq.(3.4) em sua forma discreta, obtemos que a probabilidade de o sistema encontrar-se no estado  $\alpha$  num tempo  $(t + 1)$  depende da probabilidade de se encontrar em outros estados via

$$\frac{\omega_{\alpha}(t + 1) - \omega_{\alpha}(t)}{(t + 1) - t} = \sum_{\nu} \mathcal{R}(\alpha \rightarrow \nu)\omega_{\nu}(t) - \sum_{\nu} \mathcal{R}(\nu \rightarrow \alpha)\omega_{\alpha}(t) , \quad (3.17)$$

sendo  $\mathcal{R}(\alpha \rightarrow \nu)$  e  $\mathcal{R}(\nu \rightarrow \alpha)$  as taxas de transição entre estados  $\alpha$  e  $\nu$ . Simplificando a equação acima, obtemos

$$\begin{aligned} \omega_{\alpha}(t + 1) &= \sum_{\nu} \mathcal{R}(\alpha \rightarrow \nu)\omega_{\nu}(t) - \sum_{\nu} \mathcal{R}(\nu \rightarrow \alpha)\omega_{\alpha}(t) + \\ &\quad + \sum_{\nu} P(\alpha \rightarrow \nu)\omega_{\alpha}(t) \end{aligned} \quad (3.18)$$

onde usamos a Eq.(3.16). Se os processos de transição forem Markovianos obedecendo às regras (a)-(d), as taxas de transição  $\mathcal{R}(\alpha \rightarrow \nu)$  serão idênticas às probabilidades  $P(\alpha \rightarrow \nu)$ , ou seja,

$$\begin{aligned}\mathcal{R}(\alpha \rightarrow \nu) &= P(\alpha \rightarrow \nu) \\ \mathcal{R}(\nu \rightarrow \alpha) &= P(\nu \rightarrow \alpha) .\end{aligned}\tag{3.19}$$

Neste caso, como  $P(\alpha \rightarrow \nu) = P(\nu \rightarrow \alpha)$ , a Eq.(3.18) assume a forma:

$$\omega_\alpha(t+1) = \sum_\nu P(\alpha \rightarrow \nu)\omega_\nu(t) .\tag{3.20}$$

A Eq.(3.20) pode ser escrita na forma matricial, com  $\omega_\alpha$  um dos elementos do vetor probabilidade de encontrar o sistema em um dado estado:

$$\mathbf{w}(t+1) = \mathbf{P} \cdot \mathbf{w}(t) .\tag{3.21}$$

No limite termodinâmico o produto de matrizes apresenta a forma

$$\mathbf{w}(\infty) = \mathbf{P} \cdot \mathbf{w}(\infty)\tag{3.22}$$

que, usando a Eq.(3.6), pode ser escrito em termos da probabilidade de ocupação no equilíbrio, ou seja,

$$p_\alpha = \sum_\nu p_\nu P(\nu \rightarrow \alpha) .\tag{3.23}$$

Esta equação é solução da Eq.(3.20) no limite  $t \rightarrow \infty$  . No entanto é possível que o processo como descrito acima recaia em um equilíbrio dinâmico que alterne entre vários estados. Note que iterando o processo Markoviano várias vezes , obtemos

$$\begin{aligned}\mathbf{w}(t+n) &= \underbrace{\mathbf{P} \cdot \mathbf{P} \cdot \mathbf{P} \cdots \mathbf{P}}_{n \text{ vezes}} \cdot \mathbf{w}(t) \\ &= \mathbf{P}^n \cdot \mathbf{w}(t)\end{aligned}\tag{3.24}$$

que no limite termodinâmico resulta

$$\mathbf{w}(\infty) = \mathbf{P}^n \cdot \mathbf{w}(t)\tag{3.25}$$

o que não define um estado específico, mas um ciclo limite de ordem  $n$ . Se escolhermos as probabilidades de transição segundo a regra da Eq.(3.22) garantimos que a cadeia Markoviana terá uma distribuição de probabilidades  $p_\alpha$  mas poderá igualmente ter ciclos limites. Para garantir a unicidade da distribuição de probabilidades, temos que impor uma condição que inviabilize o ciclo sem alterar as propriedades (a)-(d) do processo Markoviano. Isso é obtido usando a expressão

$$p_\alpha P(\alpha \rightarrow \nu) = p_\nu P(\nu \rightarrow \alpha) \quad (3.26)$$

ao invés de somente a Eq.(3.22). A Eq.(3.26) é conhecida como balanço detalhado.

Note que se somarmos sobre todos os estados  $\alpha$  dois lados da Eq.(3.26) e se usarmos a Eq.(3.16), obtemos a Eq.(3.21) com  $p_\nu = \mathbf{w}(\infty)$ . Neste sentido, a condição Eq.(3.26), obedece à equação mestra e aos princípios (a)-(d) exigidos pelo processo Markoviano para produzir a função de distribuição desejada.

Substituindo a Eq.(3.7) na Eq.(3.26), obtemos uma relação entre as probabilidades de transição e a distribuição dos estados dada por:

$$\frac{P(\alpha \rightarrow \nu)}{P(\nu \rightarrow \alpha)} = \frac{p_\nu}{p_\alpha} = e^{-\beta[(E_\nu - \mu N_\nu) - (E_\alpha - \mu N_\alpha)]} \quad (3.27)$$

Esta regra determina as regras de sorteio e aceitação do método Monte Carlo.

Neste trabalho usamos o *algoritmo de Metrópolis* que procura otimizar as taxas de transição para que a cadeia Markoviana seja gerada o mais rápido possível. Isso ocorre se tomarmos a maior taxa de transição entre  $P(\alpha \rightarrow \nu)$  e  $P(\nu \rightarrow \alpha)$  igual a 1, ajustando a outra através da Eq.(3.27). Deste modo, temos que a probabilidade de transição de um estado  $\alpha$  para um estado  $\nu$  é dada por:

$$P(\alpha \rightarrow \nu) = \begin{cases} e^{-\beta\Delta\mathcal{H}} & \text{se } \mathcal{H}_\nu - \mathcal{H}_\alpha > 0 \\ 1 & \text{se } \mathcal{H}_\nu - \mathcal{H}_\alpha < 0 \end{cases} \quad (3.28)$$

onde  $\mathcal{H}_{\nu,\alpha} = E_{\nu,\alpha} - \mu N_{\nu,\alpha}$  e  $\Delta\mathcal{H} = \mathcal{H}_\nu - \mathcal{H}_\alpha$ . Esta equação nos mostra quais devem ser as taxas de transição entre os estados para que tenhamos um conjunto com os estados mais relevantes para o nosso problema, gerados por um processo Markoviano e que satisfazem a distribuição de probabilidades dada pela Eq.(3.7). A seleção de estados para o cálculo das medidas dos observáveis de interesse deve ser feita somente após a equilibrção do sistema, ou seja, quando satisfizermos a Eq.(3.5). Além do sistema estar equilibrado, é importante garantir que as  $M$  medidas usadas para calcular o valor médio, estejam descorrelacionadas.

A Eq.(3.27) considera que quanto menor a energia de um sistema físico, maior é a sua estabilidade, pois ela sempre aceita transições para estados com energia menor que a anterior. Quando a variação de energia é positiva, existe uma probabilidade  $e^{-\beta\Delta\mathcal{H}}$  dessa transição ser aceita. Esta probabilidade não nula inclui no problema as flutuações térmicas, notando que a probabilidade de uma transição aumenta com a temperatura do sistema, já que as partículas na rede ficam mais agitadas e tendem a não passar para o estado de menor energia.

Quando um programa calcula o valor da variável de interesse, sempre há um erro inerente ao processo. Pode-se separar os erros em duas classes: erros estatísticos e erros sistemáticos.

Os erros estatísticos são provenientes do processo de medida e são impossíveis de serem eliminados. Apesar disso, é possível minimizá-los e estimar o quanto as medidas são fiéis. Os erros sistemáticos são provenientes do procedimento do programa, como por exemplo, não equilibrar o sistema antes de iniciar as medidas.

No método Monte Carlo, a principal fonte de erro estatístico na medida vem das flutuações do observável entre um passo MC e o próximo. O erro estatístico associado à densidade, por exemplo, é obtido através de:

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{M-1} (\langle \rho^2 \rangle - \langle \rho \rangle^2)} \quad (3.29)$$

onde  $M$  é o número de medidas descorrelacionadas e  $\rho$  é a densidade do sistema.

## 3.4 Algoritmo para o Gás de Rede

### 3.4.1 Cálculo das Propriedades Termodinâmicas

A partir de agora, iremos aplicar o algoritmo de Metrópolis para o modelo de gás de rede em uma rede triangular que introduzimos no capítulo anterior. Partimos do Hamiltoniano proposto na Eq.(2.2), dado por:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & (-v + 2u) \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i \sigma_j + 2u \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i \sigma_j \sum_{k=1}^6 (1 - \tau_i^k \tau_j^l) \tau_i^k \tau_j^{7-k} - \\ & - \mu \sum_i \sigma_i \end{aligned} \quad (3.30)$$

aonde  $\mathcal{H} = \langle \tilde{\mathcal{H}} \rangle - \mu \sum_i \sigma_i = E - \mu \sum_i \sigma_i$ .

A simulação é feita em uma rede triangular de  $L^2$  sítios representada por uma matriz  $LxL$  e seus elementos são os  $\sigma_{i's}$ , com condições de contorno periódicas. Todas as simulações foram feitas com os parâmetros  $u = v = 1$ .

Primeiramente, o sistema é inicializado e um certo número de partículas são colocadas na rede. Para cada partícula sorteia-se, de maneira aleatória, uma orientação para os braços. Posteriormente, o sistema é equilibrado da seguinte maneira: os sítios da rede, identificados pelo índice  $i$ , são visitados um a um e se inicialmente estiver ocupado, ele é esvaziado e calcula-se a variação de energia por sítio  $\Delta\mathcal{H}$  que é gerada por essa operação, através da equação:

$$\Delta\mathcal{H} = \Delta\tilde{\mathcal{H}} - \bar{T}v \ln(18) , \quad (3.31)$$

onde  $\bar{T} = k_B T / v$  e

$$\Delta\tilde{\mathcal{H}} = e_{vazio} - e_{cheio} - \mu ,$$



é a variação do grande potencial local, que leva em conta apenas a interação entre o sítio  $i$  e seus seis vizinhos próximos. O fator  $\ln(18)$  entra para compensar o fato de que, quando retiramos uma partícula do sistema ela está em qualquer um dos dezoito estados possíveis, e quando inserimos uma partícula na rede ela se encontra em um estado de braço específico dentre os dezoito possíveis. Este termo é necessário para que o balanço detalhado não seja violado. Se  $\Delta\mathcal{H} \leq 0$ , a operação de mudança de estado é confirmada e o sítio é esvaziado, caso contrário o programa gera um número aleatório no intervalo  $[0,1)$  e se este for menor que  $\exp[-\beta\Delta\mathcal{H}]$  o sítio é esvaziado. Se nenhuma das duas tentativas satisfizer as exigências, o sítio permanece cheio e no mesmo estado de braço.

Se o sítio  $i$  estiver vazio, o programa troca o estado de ocupação para  $\sigma_i = 1$  e escolhe, de maneira aleatória, uma dentre as dezoito possíveis orientações de braço para a partícula. Novamente calculamos a variação de energia através da equação:

$$\Delta\mathcal{H} = \Delta\tilde{\mathcal{H}} + \bar{T}v \ln(18) , \quad (3.32)$$

onde

$$\Delta\tilde{\mathcal{H}} = e_{cheio} - e_{vazio} + \mu .$$

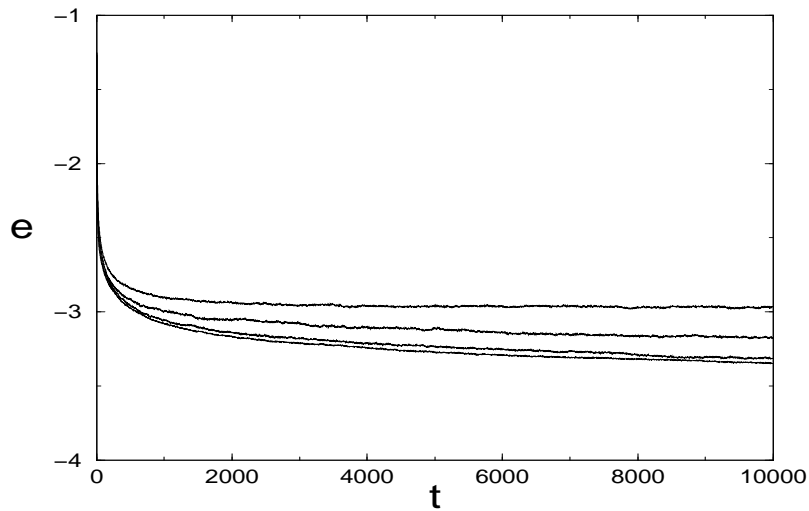
As regras de aceite ou não da operação são as mesmas do item anterior. Caso uma delas seja satisfeita o sítio fica cheio, caso contrário permanece vazio.

Após varrer algumas vezes a rede, teremos equilibrado o sistema.

Mas, como saber quando isso ocorre? Um possível critério é quando o valor do observável de interesse (a energia do sistema por exemplo) não variar mais no tempo ou então oscilar em torno de um valor médio. Este valor médio é dependente da temperatura e do potencial químico no qual o sistema se encontra. Na simulação o processo de equilibração pode ser visualizado através da evolução temporal dos observáveis energia e densidade. O tempo é medido em passos de Monte Carlo, ou seja, cada vez que a rede é varrida e todos os sítios da rede foram atualizados, o tempo aumenta de um passo MC.

Para ilustrar o processo de equilibração do modelo utilizado neste estudo, simulamos o sistema em uma rede  $50 \times 50$  para temperaturas  $\bar{T} = 0.525, 0.625, 0.725, 0.825$  e um potencial químico  $\bar{\mu} = 0$  e  $\bar{\mu} = 3$ , onde  $\bar{\mu} = \mu/v$ . Em todos os gráficos mostramos o comportamento médio do sistema, onde a média foi realizada sobre dez amostras. Cada amostra significa que o processo de visitar todos os sítios, a cada passo MC, foi realizado a partir de diferentes configurações iniciais. A Figura (3.1) mostra a energia por partícula do sistema em função do tempo MC para os valores de temperaturas citados acima e potencial químico  $\bar{\mu} = 3$ . Para  $\bar{T} = 0.825$  a energia por partícula equilibra em 3340 passos MC com um valor de energia oscilando em torno de  $\bar{e} \simeq -2.95$ , onde  $\bar{e} = e/v$ . Para  $\bar{T} = 0.725$  a energia por partícula equilibra em 1740 passos MC, oscilando em torno de  $\bar{e} \simeq -3.05$ . Para  $\bar{T} = 0.625$  a energia por partícula equilibra em 2830 passos MC, oscilando em torno de  $\bar{e} \simeq -3.17$ .

Finalmente, para  $\bar{T} = 0.525$  a energia por partícula equilibra em 8100 passos MC, oscilando em torno de  $\bar{e} \simeq -3.3$ . Medimos a densidade de partículas na rede, ou seja, o número de sítios ocupados dividido pelo número total de sítios, para os mesmos parâmetros da Fig.(3.2). Neste caso, observa-se as curvas muito próximas, ou seja, para todos os valores de temperatura simulados, o sistema converge para uma mesmo valor de densidade de partículas na rede. Para melhor visualização a Figura (3.2) mostra apenas o processo de equilibração para  $\bar{T} = 0.825$ , onde a densidade de partículas na rede equilibra em 570 passos MC e oscila em torno de  $\rho \simeq 0.97$ .

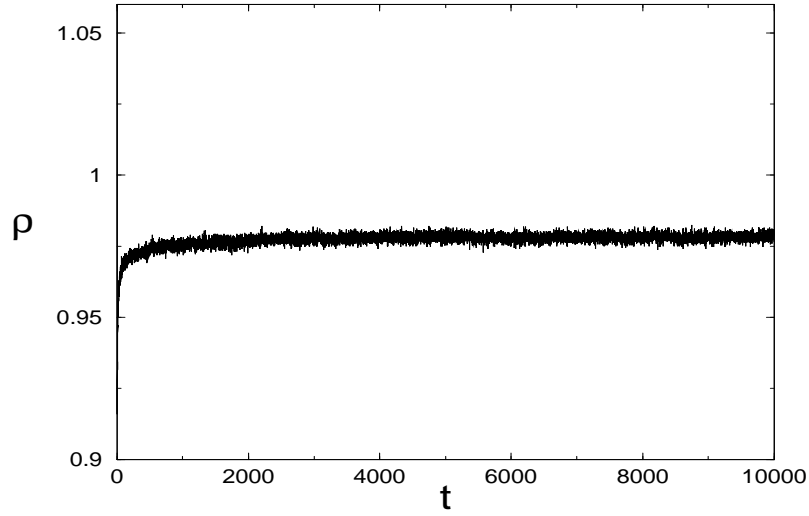


**Fig. 3.1:** Energia média por partícula - Rede  $50 \times 50$

Gráfico da energia por partícula em função do tempo, medido em passos de MC para uma rede  $50 \times 50$ . O potencial químico do sistema é  $\bar{\mu} = 3$  e as temperatura são, de cima para baixo,  $\bar{T} = 0.825, 0.725, 0.625$  e  $0.525$ .

A Figura (3.3) mostra o processo de equilibração da energia por partícula do sistema para um valor de potencial químico  $\bar{\mu} = 0$  e para as mesmas temperaturas utilizadas anteriormente. Para uma temperatura  $\bar{T} = 0.825$  a energia por partícula equilibra em 670 passos MC, com uma energia de equilíbrio  $\bar{e} \simeq -1.49$ . Para  $\bar{T} = 0.725$  a energia por partícula equilibra em 498 passos MC, assumindo uma energia de equilíbrio  $\bar{e} \simeq -1.6$ . Em  $\bar{T} = 0.625$  a energia por partícula equilibra em 1900 passos MC com uma energia de equilíbrio  $\bar{e} \simeq -1.83$  e para  $\bar{T} = 0.525$  o tempo de equilibração é 2500 passos MC com uma energia de equilíbrio  $\bar{e} \simeq -1.96$ . Como no caso anterior, a densidade de partículas do sistema para todas as temperaturas converge para o mesmo valor,  $\rho \simeq 0.9$ . A Figura (3.4) mostra o tempo de equilibração da densidade de partículas para  $\bar{T} = 0.525$ , que equilibra em 180 passos MC.

Uma vez o sistema equilibrado, podemos realizar as medidas das variáveis de interesse.



**Fig. 3.2:** Densidade média de partículas na rede - Rede  $50 \times 50$

Gráfico da densidade de partículas na rede em função do tempo, medido em passos de MC para uma rede  $50 \times 50$ . O potencial químico é  $\bar{\mu} = 3$  e a temperatura  $\bar{T} = 0.825$ .

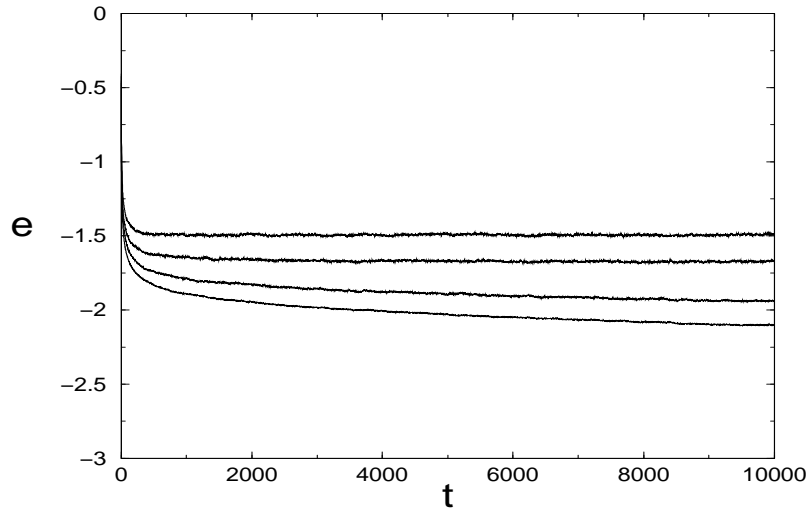
Como devemos utilizar configurações independentes nestas medidas, devemos esperar, entre duas medidas simultâneas, pelo menos  $\tau$  passos de MC, onde  $\tau$  é o tempo necessário para que o conjunto de parâmetros utilizados se descorrelacionem.

Para obtermos o tempo de correlação  $\tau$  consideramos o tempo que a função de autocorrelação  $\chi(t)$  entre dois tempos diferentes, digamos  $t$  e  $t'$ , necessita para decair à  $1/e$  do seu valor inicial.

A função de autocorrelação para a densidade, por exemplo, é calculada a partir da equação:

$$\chi(t) = \frac{1}{t_{max} - t} \sum_{t'=0}^{t_{max}-t} \rho(t')\rho(t'+t) - \left[ \frac{1}{t_{max} - t} \sum_{t'=0}^{t_{max}-t} \rho(t') \right] \left[ \frac{1}{t_{max} - t} \sum_{t'=0}^{t_{max}-t} \rho(t'+t) \right]. \quad (3.33)$$

Essa expressão mede o quanto a rede está correlacionada num instante  $t+t'$  em relação ao tempo anterior  $t'$ : quanto menor for o valor de  $\chi(t)$ , mais descorrelacionada estará a rede. Para garantir que duas medidas sejam descorrelacionadas, costuma-se usar o intervalo entre uma medida e outra igual a duas vezes o tempo de correlação, ou seja, igual a  $2\tau$ .



**Fig. 3.3:** Energia média por partícula - Rede  $50 \times 50$

Gráfico da energia por partícula na rede em função do tempo, medido em passos de MC para uma rede  $50 \times 50$ . O potencial químico do sistema é  $\bar{\mu} = 0$  e as temperaturas são as mesmas utilizadas no Fig.(3.2).

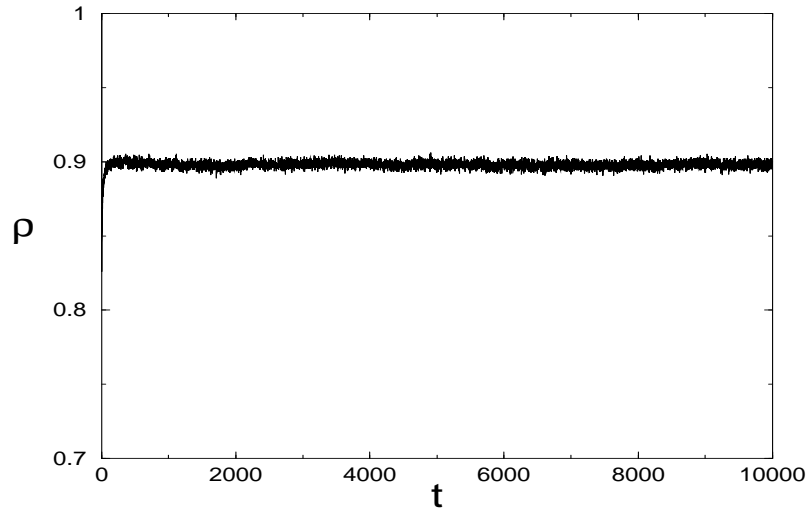
### 3.4.2 Cálculo das Propriedades Dinâmicas

Iremos medir o deslocamento das partículas em função do tempo e, a partir desta medida, calcular o comportamento da constante de difusão em função da densidade.

Com o sistema equilibrado iniciamos o processo difusivo das partículas na rede. O programa varre a rede de maneira aleatória  $n$  vezes, onde  $n$  é o número de partículas na rede. Em cada tentativa de movimento, o programa escolhe uma partícula na rede e a tenta mover, sendo que a mesma partícula pode vir a ser escolhida novamente nas outras  $n - 1$  tentativas de movimento, visto que o sorteio é aleatório.

Após sortear a partícula, o programa escolhe uma das seis possíveis direções de movimento. Apenas movimentos para sítios vizinhos são permitidos, logo a partícula não executa movimentos para grandes distâncias.

Escolhida a direção de movimento, o programa testa a ocupação do sítio. Se o sítio escolhido para a partícula mover-se estiver vazio, o programa move a partícula, conservando seu estado de braço, e calcula a variação de energia,  $\Delta\mathcal{H}$  que esse movimento causou. Se  $\Delta\mathcal{H} \leq 0$ , o movimento é aceito e a matriz de posições é atualizada. Se  $\Delta\mathcal{H} > 0$ , com uma probabilidade  $e^{-\beta\Delta\mathcal{H}}$ , o movimento é aceito. Caso contrário, a partícula volta ao seu sítio de origem e o programa sorteia outra partícula e inicia o mesmo processo. Por outro lado, se o sítio vizinho escolhido para que a partícula se mova estiver ocupado, o movimento é rejeitado e outra partícula na rede é sorteada.



**Fig. 3.4:** Densidade média de partículas na rede - Rede  $50 \times 50$

Gráfico da densidade de partículas na rede em função do tempo, medido em passos de MC para uma rede  $50 \times 50$ . O potencial químico do sistema é  $\bar{\mu} = 0$  e a temperatura do sistema é  $\bar{T} = 0.525$ .

O processo de sorteio é repetido  $n$  vezes a cada passo MC, onde  $n$  é o número de partículas na rede. Ao final de cada passo MC, o programa calcula o deslocamento das partículas em relação à posição inicial.

A média do deslocamento quadrático das partículas é calculado através da relação

$$\langle [\Delta r(t)]^2 \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n [r_i(t) - r_i(0)]^2, \quad (3.34)$$

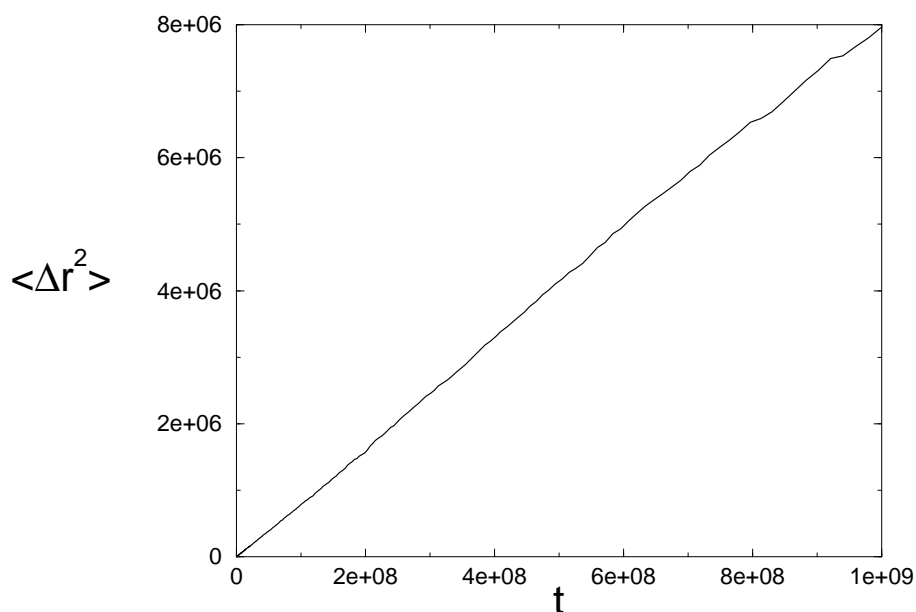
onde  $\langle \rangle$  denota a média sobre amostras, ou seja, para uma determinada temperatura e potencial químico são feitas várias simulações (no mínimo 150 amostras) e no final obtemos um comportamento médio do deslocamento das partículas. O coeficiente de difusão translacional é obtido a partir desta equação e a partir da relação de Einstein para tempos grandes

$$\langle \Delta r^2(t) \rangle = 4Dt, \quad (3.35)$$

onde o fator 4 aparece pois o nosso sistema é bidimensional. Conseqüentemente, a partir da inclinação da reta ilustrada na Figura (3.5), obtemos a constante de difusão  $D$ .

## 3.5 Resumo

Neste Capítulo introduzimos os conceitos básicos sobre simulação Monte Carlo e a teoria



**Fig. 3.5:** *Deslocamento quadrático médio em função do tempo MC*  
*Média sobre 150 amostras, com um potencial químico  $\bar{\mu} = -1.5$  e temperatura  $\bar{T} = 0.725$*

necessária ao cálculo das grandezas físicas de interesse. Exploramos o algoritmo utilizado na simulação das propriedades estáticas e dinâmicas do modelo introduzido no Capítulo 2. A partir dos resultados de simulação, construiremos o diagrama de fases do modelo no Capítulo 4 e os resultados sobre a dinâmica serão apresentados no Capítulo 5.

## Capítulo 4

# Diagrama de Fases do Modelo

### 4.1 Introdução

Neste Capítulo iremos construir o diagrama de fases potencial químico *vs.* temperatura e pressão *vs.* temperatura, do modelo apresentado no Capítulo 2. Vamos reproduzir os resultados originais obtidos por Henriques *et al* [52] [53]. As simulações mostram a presença de três fases, conforme previsto no Capítulo 2, e de duas transições de fases de primeira ordem terminando em dois pontos críticos. Os resultados indicam igualmente a presença da anomalia da densidade.

### 4.2 Transições de Fase do Sistema

A fim de investigar as propriedades termodinâmicas do sistema para uma temperatura  $\bar{T} \neq 0$ , realizamos simulações para redes 10x10, 20x20 e 50x50, fazendo uma varredura em temperatura e potencial químico. Variar o tamanho da rede é necessário para verificar o efeito de tamanho finito. Para verificar o quanto os efeitos de tamanho de rede afetam o diagrama de fase  $\mu \times T$ , realizamos simulações para  $L=10,20,50$ . Observamos que os resultados para a densidade *vs.* potencial químico não se modificam para diferentes valores de  $L$ . Iremos, portanto, utilizar uma rede 10x10 nas simulações, pois isso reduz consideravelmente o custo computacional sem afetar a física do problema.

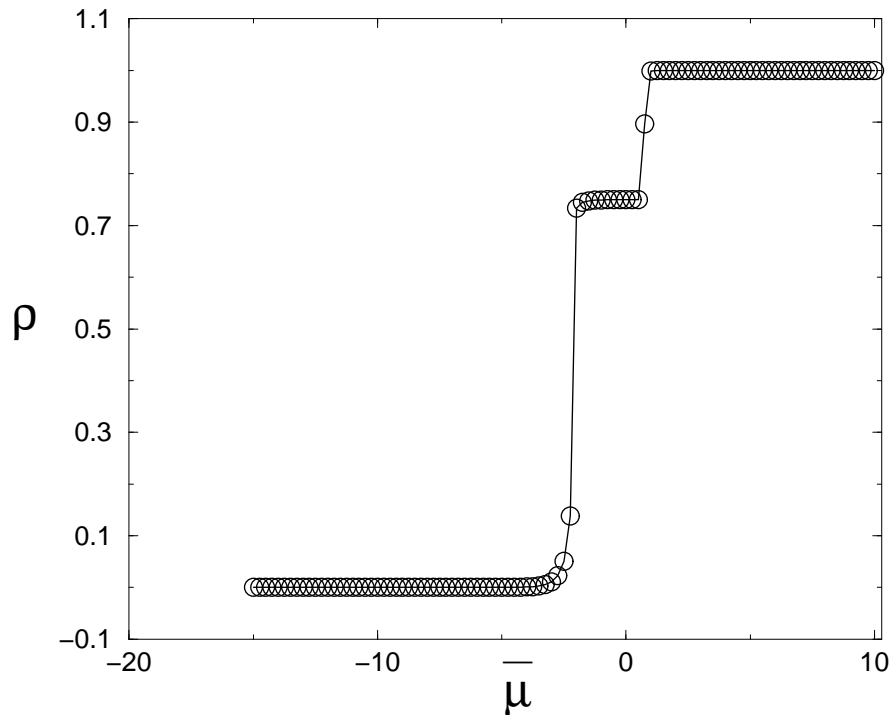
Para investigar o diagrama de fases do modelo, simulações em várias temperaturas e potenciais químicos foram realizadas, por simplicidade usamos  $u/v = 1$ . Para uma temperatura fixa, ao variarmos o potencial químico, observamos duas transições de fase do sistema, da seguinte forma: iniciamos a simulação com um potencial químico baixo o suficiente para que o sistema encontre-se na fase gás, com  $\rho = 0$ . O potencial químico é elevado à uma taxa  $\Delta\bar{\mu} = 0.0025/MCS$  até ocorrer uma transição entre a fase gasosa,  $\rho = 0$ , e a fase líquido de baixa densidade, com  $\rho = 0.75$ . Esta fase apresenta duas pontes de hidrogênio por molécula. Essa transição ocorre para  $-2.5 < \bar{\mu} < -2.15$ , dependendo da temperatura

em que o sistema se encontra.

Aumentando mais o potencial químico, outra transição ocorre, dessa vez entre as fases líquido de baixa densidade,  $\rho = 0.75$ , e a fase líquido de alta densidade, com  $\rho = 1$ , no intervalo  $1.5 < \bar{\mu} < 3.17$ . A fase de líquido de alta densidade também apresenta duas pontes de hidrogênio por molécula.

Repetindo o processo para várias temperaturas, observa-se que a transição de primeira ordem gás-líquido de baixa densidade ocorre em um intervalo de temperaturas  $0 < \bar{T} < 0.45$ . Esta transição de primeira ordem termina em um ponto crítico em  $\bar{T}_{c_1} = 0.45$ . A transição de primeira ordem líquido de baixa densidade e líquido de alta densidade ocorre para  $0 < \bar{T} < 0.65$ , terminando em um ponto crítico  $\bar{T}_{c_2} = 0.65$ .

Para uma temperatura  $\bar{T} = 0.4$ , (Figura (4.1)), e variando o potencial entre  $-15 < \bar{\mu} < 10$  vemos que o sistema apresenta três fases bem definidas, conforme a previsão teórica. A transição entre as fases gás e líquido de baixa densidade ocorre em  $\bar{\mu} \simeq -2.15$ , e entre as fases líquido de baixa densidade e líquido de alta densidade ocorre em  $\bar{\mu} \simeq 2.9$ . Note que as transições ocorrem de maneira abrupta, indicando que as transições são de primeira ordem.

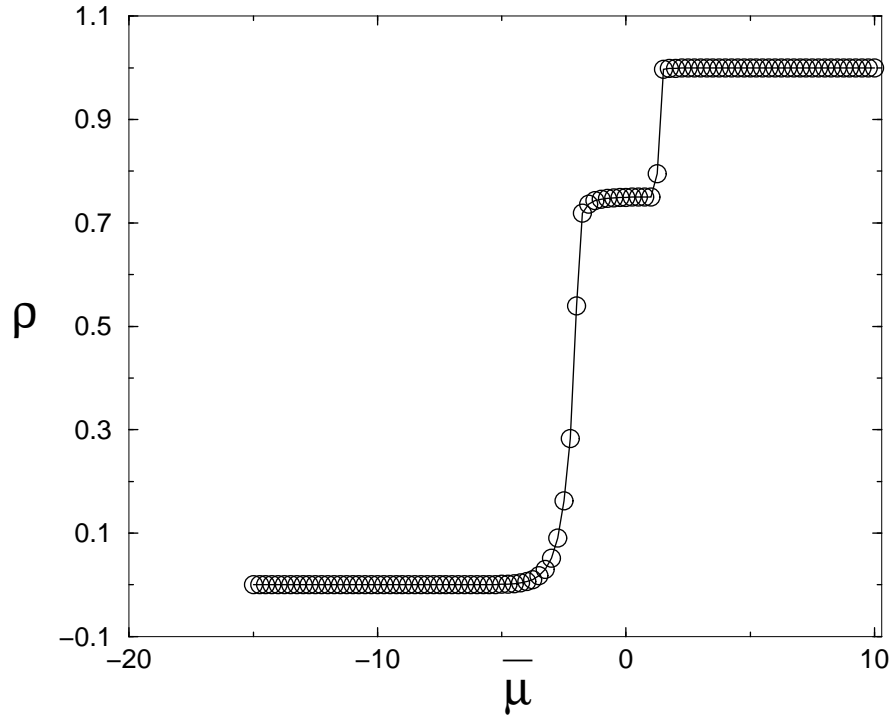


**Fig. 4.1:** *Transição de Fase - Rede  $10 \times 10$ .*

*Transição de primeira ordem para uma temperatura  $\bar{T} = 0.4$ . As três fases do sistema podem ser facilmente identificadas.*



Aumentando a temperatura do sistema,  $\bar{T} = 0.5$ , e fazendo uma varredura em potencial químico entre  $-15 < \bar{\mu} < 10$ , observa-se uma transição suave entre as fases gás e líquido de baixa densidade, enquanto que entre as fases líquido de baixa densidade e líquido de alta densidade a transição ocorre em  $\bar{\mu} \simeq 1.6$  (Figura (4.2)). Resultados similares podem ser observados para temperaturas maiores (ver Figuras (4.3) e (4.4)).

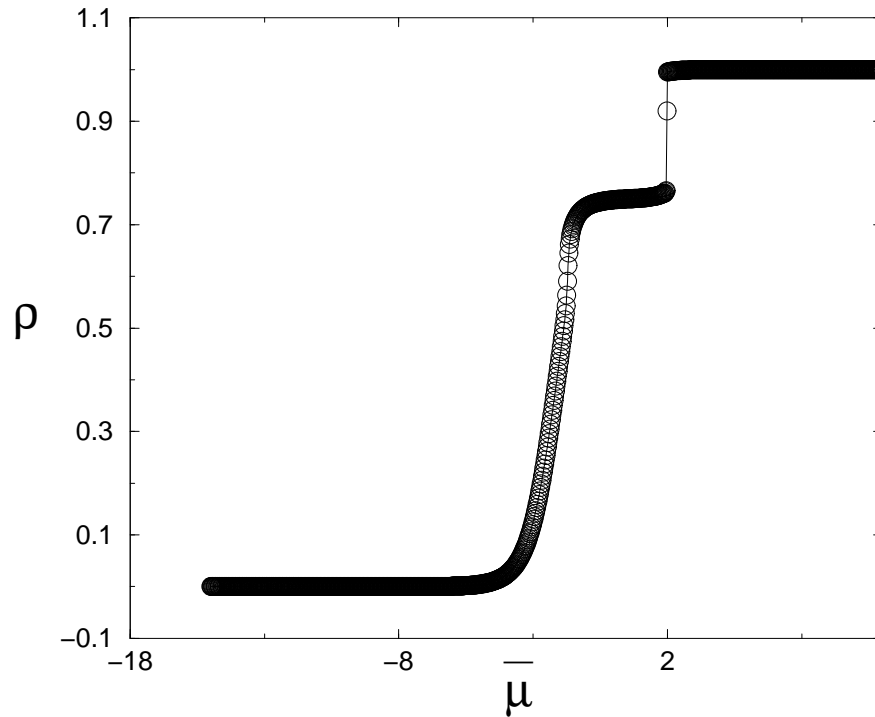


**Fig. 4.2:** *Transição de Fase - Rede  $10 \times 10$ .*

*Transição de fases para uma temperatura  $T=0.5$ . As transições de fase de primeira ordem ainda são bem definidas.*

A partir de  $\bar{T} = 0.7$  a transição entre as fases do sistema, ou seja, gás/líquido de baixa densidade e líquido de baixa densidade/líquido de alta densidade, torna-se suave (Figura (4.5)).

Para se certificar que as variações abruptas na densidade do sistema consistem em transições de primeira ordem, procuramos ver se o sistema apresenta histerese. Portanto, simulamos o sistema partindo de potencial químico baixo, quando o sistema encontra-se na fase gás com  $\rho = 0$ , e aumentamos o potencial químico do sistema até atingir a fase líquido de alta densidade, onde  $\rho = 1$ . Posteriormente, partimos de potencial químico alto, quando o sistema se encontra na fase líquido de alta densidade com  $\rho = 1$ , e baixamos o potencial químico até o sistema atingir a fase gasosa, com  $\rho = 0$ . Nos dois casos o potencial químico foi variado com uma taxa  $\Delta\bar{\mu} = 0.0025/MCS$ . Quando as duas curvas são plotadas no



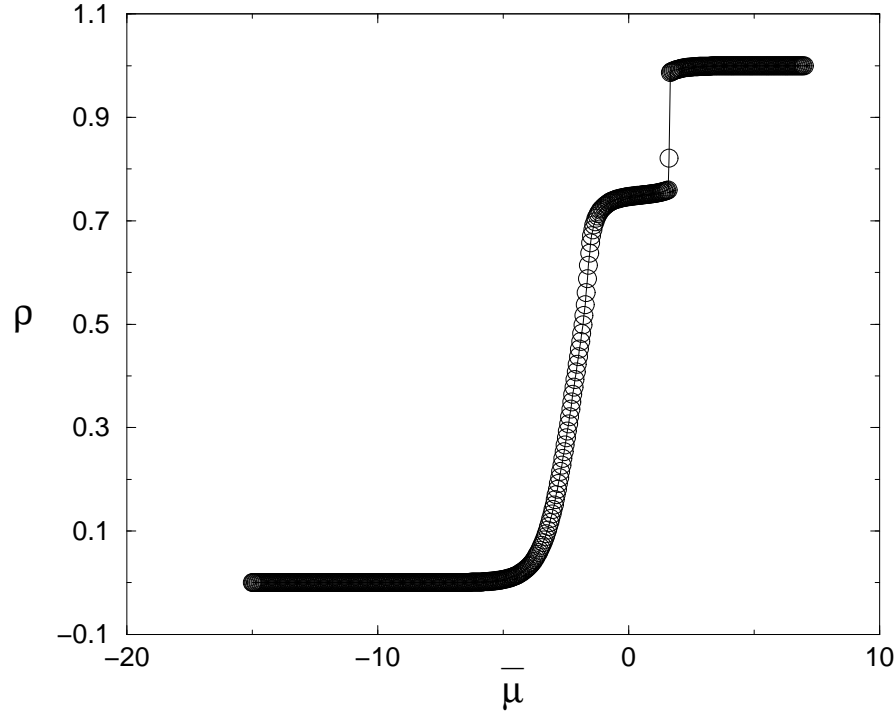
**Fig. 4.3:** *Transição de Fase - Rede 10×10.*

*Transição de fase para uma temperatura  $\bar{T} = 0.6$ . Conforme a temperatura do sistema aumenta, a passagem entre a fase gás e a fase líquido de baixa densidade torna-se mais suave.*

mesmo gráfico, notamos a presença de histerese no sistema, ou seja, as transições não ocorrem exatamente no mesmo valor de potencial químico  $\bar{\mu}$  (Figuras (4.6) e (4.7)). A presença de histerese é outra indicação de que as transições entre fases são de primeira ordem. A Figura (4.6) mostra que a histerese entre a transição entre as fases líquido de baixa e alta densidade é bem maior que a histerese entre a transição entre as fases gás e líquido de baixa densidade. Na Figura (4.7) se observa que a histerese da transição entre as fases líquido de alta e baixa densidade torna-se mais estreita a medida que a temperatura aumenta. Isso se deve ao fato de que, a medida que a temperatura do sistema aumenta, a transição de primeira ordem entre as fases desaparece.

### 4.3 Diagrama de Fases

Para construir os diagramas de fases potencial químico *vs.* temperatura do sistema, para uma rede 10x10, reunimos as informações obtidas nas simulações da seção anterior. A



**Fig. 4.4:** *Transição de Fase - Rede 10×10.*

*Transição de fase para uma temperatura  $\bar{T} = 0.625$ . Conforme a temperatura do sistema aumenta, a passagem entre a fase gás e a fase líquido de baixa densidade torna-se mais suave.*

construção do diagrama  $\bar{\mu} \times \bar{T}$  é imediata, bastando tomar os valores de  $\bar{\mu}$  de transição para cada temperatura dos gráficos anteriores. Tal diagrama pode ser visto na Figura (4.8).

Para obtermos o diagrama de fases pressão *vs.* temperatura,  $\bar{p} \times \bar{T}$ , devemos integrar computacionalmente a relação Gibbs-Duhem (Eq.(2.13)), ou seja, integrando

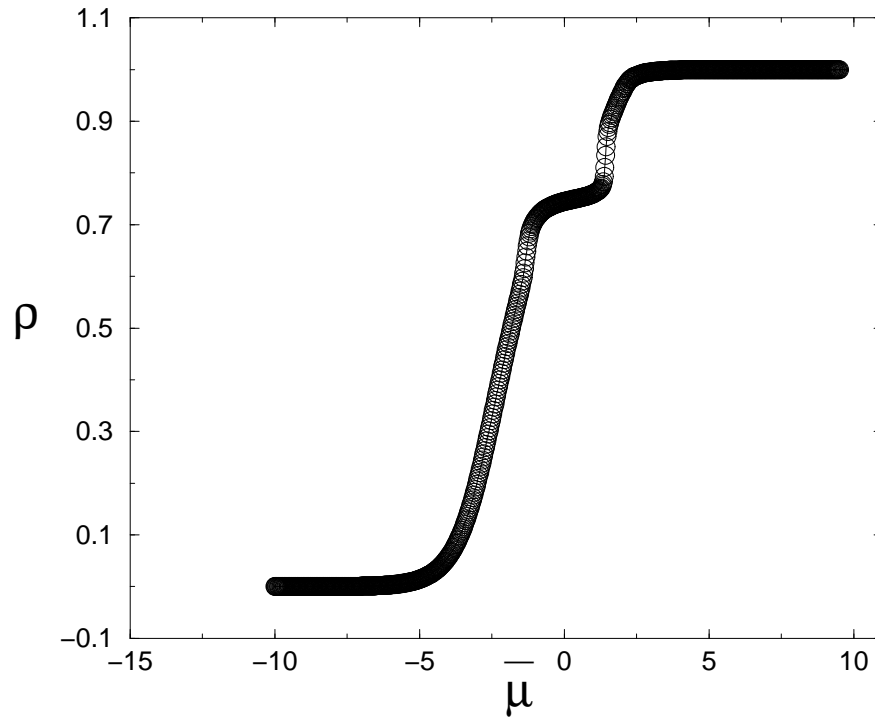
$$SdT - Vdp + Nd\mu = 0 \quad , \quad (4.1)$$

para uma temperatura fixa, obtemos

$$\int_0^p dp = \int_{\mu=\mu_{min}}^{\mu} \rho d\mu \quad , \quad (4.2)$$

$$p = \int_{\mu_{min}}^{\mu} \rho d\mu \quad . \quad (4.3)$$

Fazemos então, uma simulação partindo de  $\bar{\mu} = \bar{\mu}_{min}$ , que é um valor muito negativo de potencial químico no qual  $\rho \approx 0$  e  $\bar{p} \approx 0$  são boas aproximações. Variamos o potencial químico muito lentamente, integrando o lado direito, e obtendo  $\bar{p} = \bar{p}(\rho)$ . A Figura (4.9)

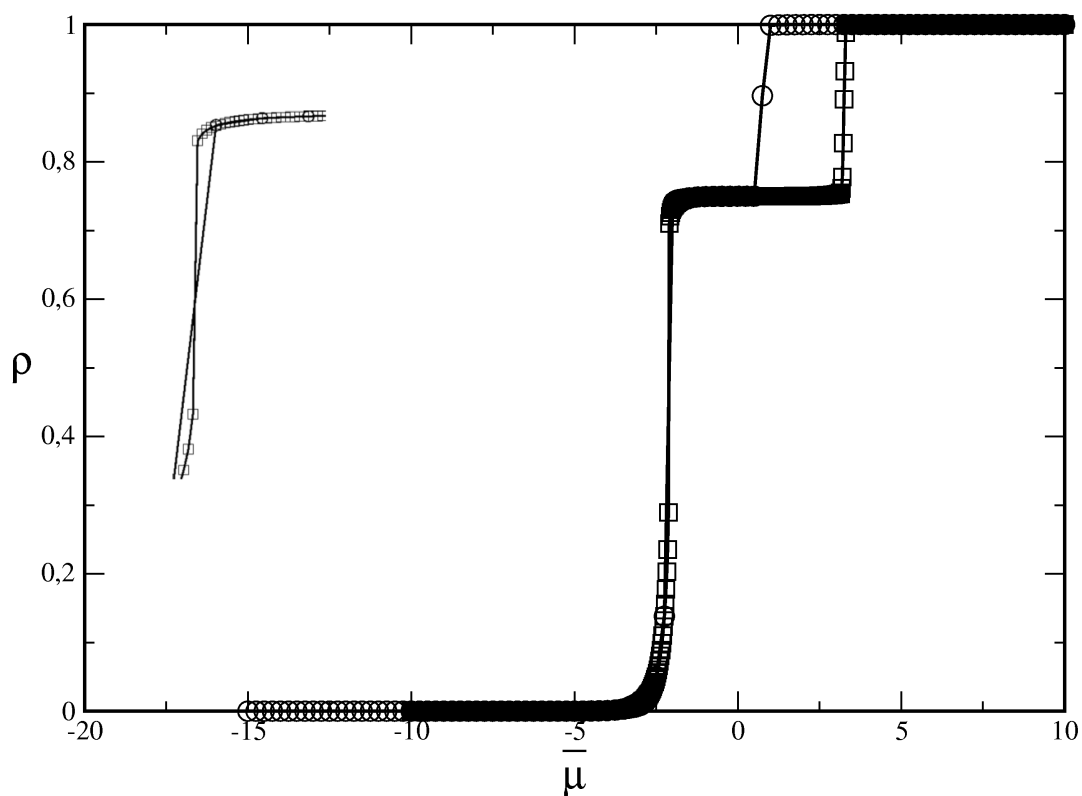


**Fig. 4.5:** *Transição de Fase - Rede 10x10.*

*Transição de fase para uma temperatura  $T=0.7$ . Nesta temperatura não mais observa-se transição de fase de primeira ordem .*

ilustra a pressão *vs.* densidade para diversos valores de temperatura. Com base nessa figura se obtém o diagrama de fase pressão *vs.* temperatura, Figura (4.10). Da figura (4.9) ainda se obtém que, para densidades próximas a  $\rho = 0.75$ , ao fixarmos a pressão, a densidade aumenta com a diminuição da temperatura até um valor máximo, para depois começar a diminuir em temperaturas mais baixas. Este comportamento está ilustrado na Figura (4.11). A localização da linha de temperatura de máxima densidade, TMD, encontra-se igualmente ilustrada no diagrama de fases pressão *vs.* temperatura, como mostra a Figura (4.10).

A TMD obtida neste modelo assemelha-se à presente no modelo SPC/E [9] [10]. Cabe ressaltar que a posição do segundo ponto crítico é sensível à razão  $u/v$ . Ao diminuir-se a razão  $u/v$ , a linha de coexistência LBD/LAD diminui e aproxima-se da linha de coexistência entre as fases LBD/Gás. Em  $u/v = 1/2$  a fase de LAD desaparece (ver Figura (4.12)) [53]. A anomalia na densidades encontra-se na vizinhança do segundo ponto crítico.

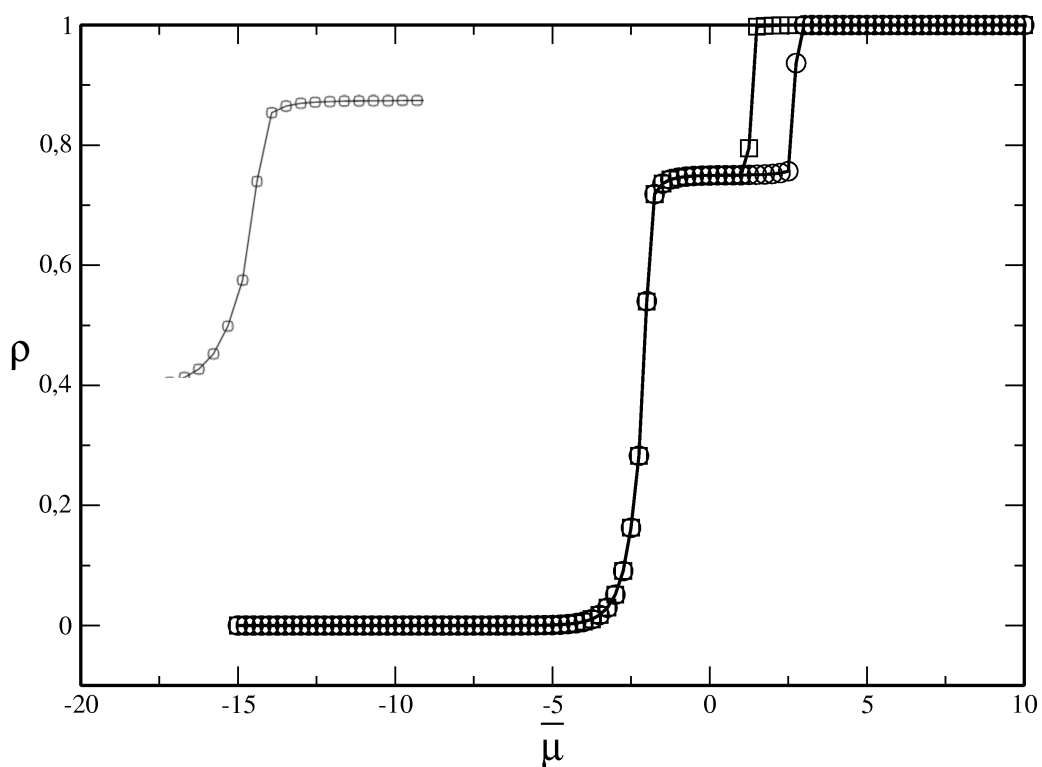


**Fig. 4.6:** *Histerese.*

Gráfico da densidade em função do potencial químico. Vemos a presença de histerese no sistema, principalmente entre as fases líquido de alta densidade e líquido de baixa densidade. A histerese entre as fases gás e líquido de baixa densidade é mostrada no canto superior do gráfico. A temperatura do sistema é  $\bar{T} = 0.4$ .

## 4.4 Resumo

Neste Capítulo reproduzimos o diagrama de fases de potencial químico *vs.* temperatura e pressão *vs.* temperatura para um modelo para água [52] que apresenta anomalia na densidade e dois pontos críticos.



**Fig. 4.7:** *Histerese.*

*Gráfico da densidade em função do potencial químico. Vemos a presença de histerese no sistema apenas entre as fases líquido de alta densidade e líquido de baixa densidade. A temperatura do sistema é  $\bar{T} = 0.5$ .*

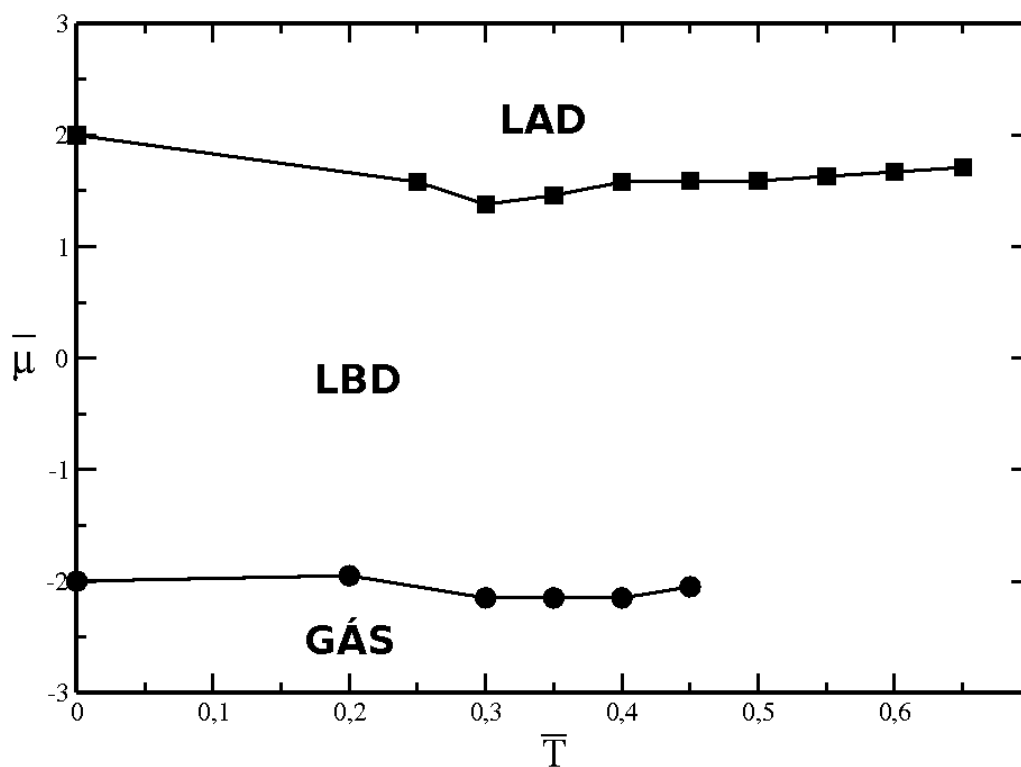


Fig. 4.8: Diagrama de fases  $\bar{\mu} \times \bar{T}$ .

A linha de coexistência entre as fases gás e líquido de baixa densidade é representada pelos círculos, enquanto que a linha de coexistência entre as fases líquido de baixa densidade e líquido de alta densidade é representada pelos quadrados. Os pontos em  $T=0$  foram obtidos da teoria.

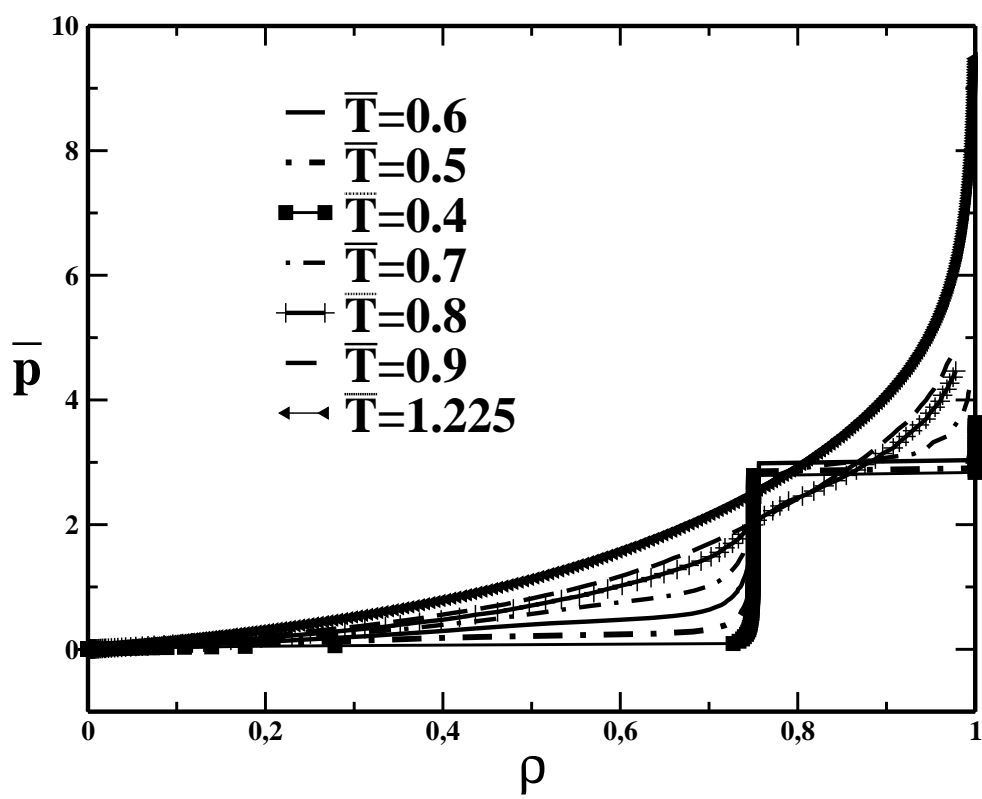


Fig. 4.9: Pressão vs. densidade para diferentes valores de temperatura.



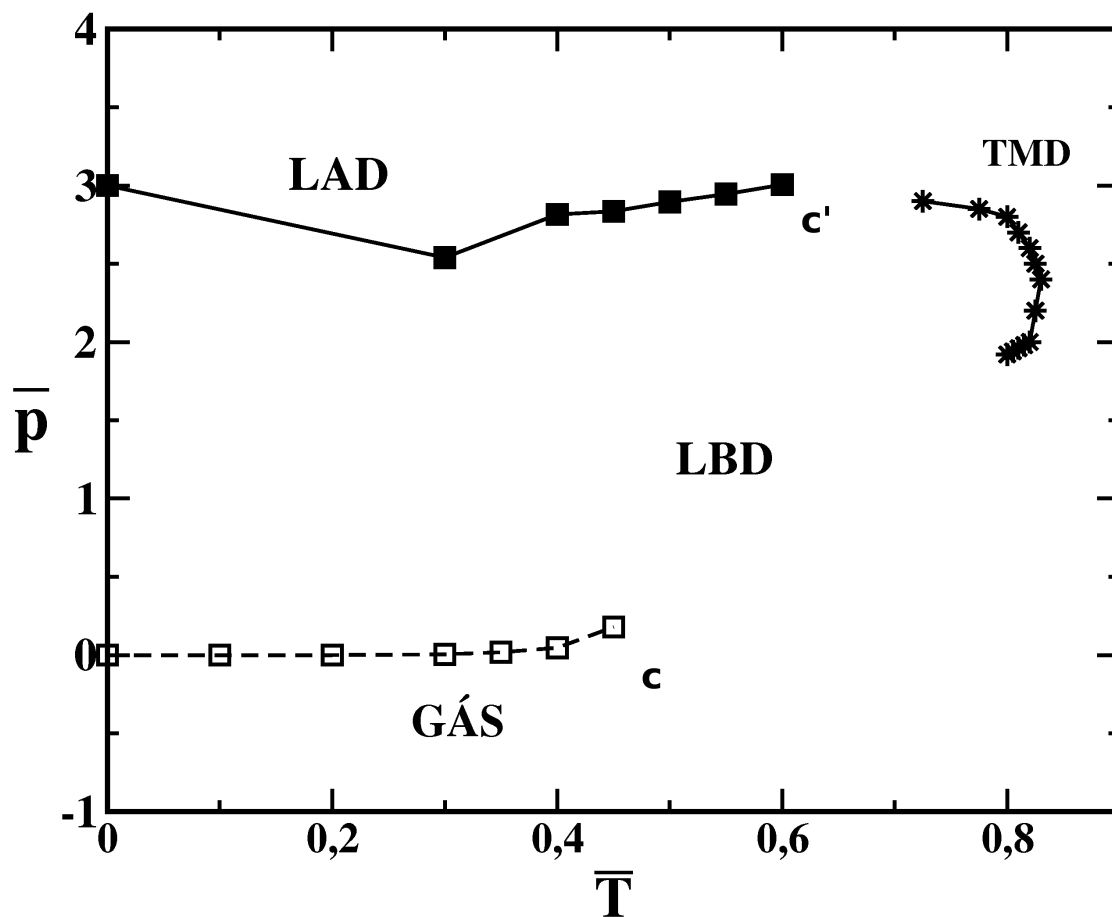


Fig. 4.10: Diagrama de Fases  $\bar{p} \times \bar{T}$ .

As estrelas representam a região de anomalia na densidade, chamada TMD (temperatura de máxima densidade). Os quadrados brancos representam a linha de coexistência entre as fases gás/líquido de baixa densidade e os quadrados pretos representam a linha de coexistência entre as fases líquido de baixa densidade/líquido de alta densidade. Os pontos  $c$  e  $c'$  são dois pontos críticos.

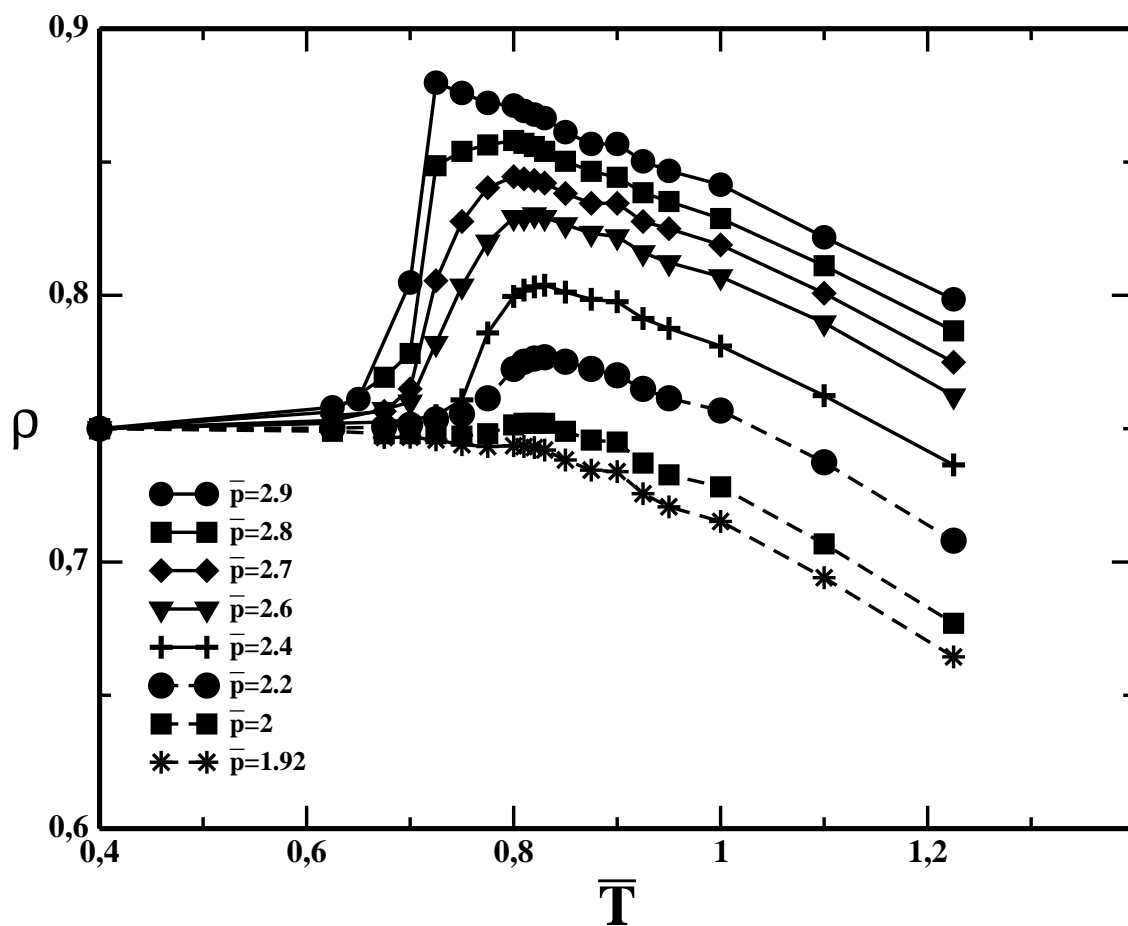


Fig. 4.11: Diagrama de fases densidade vs. temperatura para valores fixos de pressão, ilustrando a anomalia na densidade.

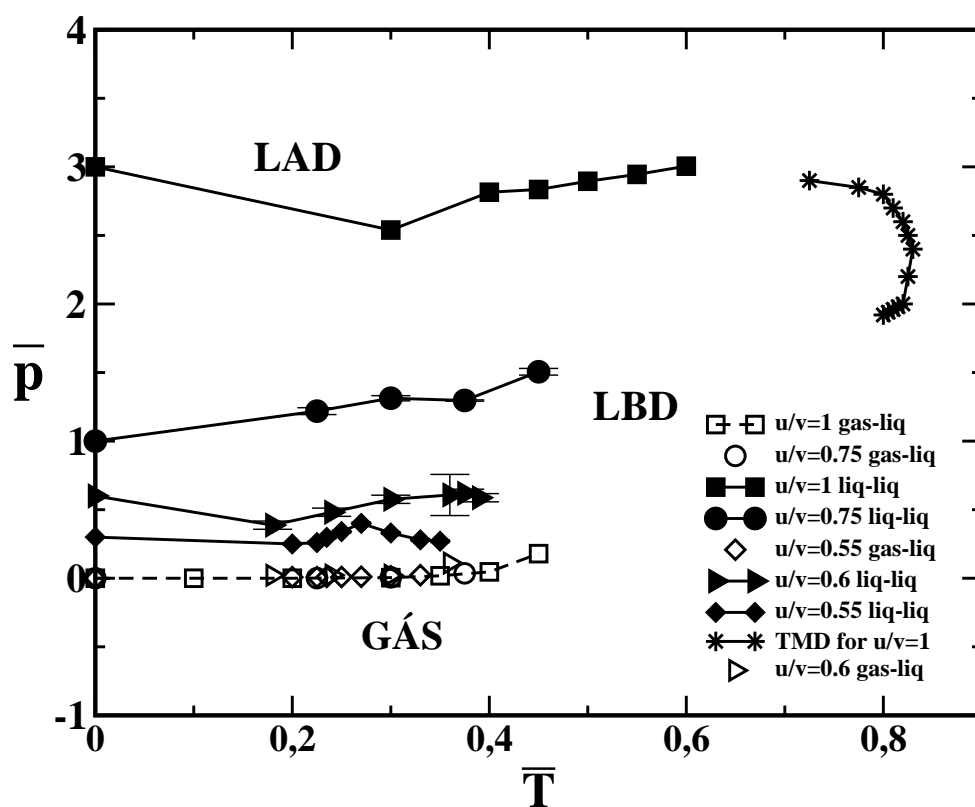


Fig. 4.12: Diagrama de fases  $\bar{p} \times \bar{T}$  para diferentes razões entre  $u/v$ . Quanto menor a razão entre  $u/v$ , menor a linha de coexistência entre as fases líquido de alta e baixa densidade [53].

## Capítulo 5

# Difusão

### 5.1 Introdução

Neste capítulo iremos introduzir os conceitos de difusão translacional e rotacional, obtendo a equação que descrever o processo de difusão translacional a partir da teoria de Einstein, da equação de Langevin e da equação de Fokker-Planck. Iremos igualmente obter a equação que descreve o comportamento da difusão rotacional. No final deste Capítulo apresentaremos os resultados originais desta dissertação: o comportamento do coeficiente de difusão translacional em função da temperatura e da densidade para o modelo introduzido no Capítulo 2.

### 5.2 Difusão Translacional e o Movimento Browniano

A teoria dos processos difusivos está intimamente relacionada ao *Movimento Browniano*, que é o nome que se dá para movimentos irregulares de partículas suspensas em um meio fluido. A primeira observação deste tipo de movimento foi feita pelo botânico Robert Brown em 1828, quando o mesmo investigava os processos de fertilização na espécie *Clarkia pulchella*. Ele notou que o movimento do pólen suspenso em água era aleatório. Inicialmente Brown acreditou que este movimento era uma particularidade das células sexuais masculinas das plantas.

Estudos posteriores revelaram que Brown não estava correto quanto a natureza do movimento, pois esse tipo de movimento ocorre não apenas com partículas orgânicas, como também com partículas de fumaça, pedaços de vidro e granito. A origem deste movimento foi inicialmente atribuída às correntes convectivas do fluido. Em 1877 observou-se que quanto maior a temperatura, mais rápido era o movimento das partículas, o que levou os cientistas a concluírem que o movimento era devido à energia térmica do meio líquido. A idéia de

que as moléculas do líquido estão em constante movimento, colidindo uma com as outras de maneira aleatória levou Einstein, em 1905, a formular uma teoria sobre o movimento Browniano.

A análise do movimento Browniano pode ser feita através das equações de Langevin e Fokker-Planck e ainda através da relação fenomenológica de Einstein como veremos a seguir. Com base neste formalismo, iremos calcular o coeficiente de difusão do modelo estudado nesta dissertação e testar a presença de anomalia no comportamento do coeficiente de difusão com a densidade.

### 5.2.1 Equação de Difusão de Einstein

O artigo de Einstein de 1905 sobre o Movimento Browniano foi essencial para a fundamentação do atomismo moderno. A explicação de Einstein para o fenômeno é baseada em duas hipóteses fundamentais:

(a) O movimento randômico das partículas é causado pelos choques freqüentes entre estas e as moléculas do líquido no qual estão suspensas;

(b) O número de moléculas é tão grande e seu movimento é tão complicado que seu efeito sobre as partículas só pode ser descrito de maneira probabilística.

Para simplificar a formulação do problema, Einstein considerou que as partículas suspensas executam movimentos independentes entre si e se moviam apenas em uma dimensão. Vale notar que essa formulação é válida quando a partícula teste é muito maior que as moléculas do fluido no qual está em suspensão. O movimento que uma determinada partícula executa a cada instante de tempo independe do movimento anterior. Esta aproximação é válida para intervalos de tempo  $\tau$  não muito pequenos. Conseqüentemente, faz-se necessário que intervalo de tempo  $\tau$  seja muito pequeno se comparado com o tempo de observação, mas grande o suficiente para que o movimento em diferentes intervalos  $\tau$  sejam independentes.

Se tomamos  $N$  partículas suspensas no líquido, a cada intervalo de tempo  $\tau$  cada partícula (as quais indicaremos pelo índice  $i$ ) irá se deslocar uma quantidade  $\Delta_i$ . Dentre as  $N$  partículas, uma fração  $dN$  irá efetuar um deslocamento compreendido dentro do intervalo  $[\Delta, \Delta + d\Delta]$  durante o intervalo de tempo  $\tau$  referente a um passo. Podemos expressar este número como:

$$dN = N\phi(\Delta) d\Delta \quad (5.1)$$

onde  $\phi(\Delta)$  é a distribuição de deslocamentos das  $N$  partículas em um intervalo de tempo, com a normalização:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} d\Delta \phi(\Delta) = 1 . \quad (5.2)$$

Na ausência de forças externas, espera-se que a distribuição de deslocamentos seja simétrica, ou seja,  $\phi(\Delta) = \phi(-\Delta)$ . Pode-se mostrar que a distribuição de passos de tamanho variável  $\Delta$  que tem igual probabilidade para valores positivos e negativos leva à uma distribuição gaussiana. No caso particular do movimento Browniano, quando  $N$  é muito grande,  $\phi(\Delta)$  é uma gaussiana bem acentuada e centrada em  $\Delta = 0$ , visto que grandes deslocamentos são eventos raros (veja Apêndice A).

Vamos agora obter uma equação para a evolução temporal do deslocamento das partículas. Seja  $P(x, t)dx$  a fração de partículas que se encontram no intervalo  $[x, x + dx]$  no instante  $t$ . A conservação do número total de partículas implica

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx P(x, t) = 1 \quad (5.3)$$

para todo tempo  $t$ . Combinando a distribuição de deslocamentos,  $\phi(\Delta)$ , com  $P(x, t)$ , obtém-se uma equação que descreve a evolução temporal de  $P(x, t)$ . Durante o intervalo de tempo  $\tau$  de um passo as partículas se deslocam segundo a distribuição de deslocamentos  $\phi(\Delta)$ . Algumas partículas que estão dentro do intervalo desejado  $[x, x + dx]$ , em um tempo  $t$ , irão deixá-lo, enquanto outras entrarão ou permanecerão neste intervalo em um tempo  $t + \tau$ . A equação de evolução deve levar em conta o balanço entre essas três situações. Então, a fração de partículas que se encontram em  $[x, x + dx]$  no instante de tempo  $t + \tau$  é dada por  $P(x, t + \tau)dx$ , onde:

$$P(x, t + \tau) = \int_0^{+\infty} P(x - \Delta, t) \phi(\Delta) d\Delta + \int_{-\infty}^0 P(x + \Delta, t) \phi(-\Delta) d\Delta . \quad (5.4)$$

Na expressão acima,  $\phi(\Delta)$  é a probabilidade da partícula se mover  $\Delta$  em um intervalo de tempo  $\tau$ , de maneira similar  $\phi(-\Delta)$ , e  $P(x + \Delta, t)$  é a fração de partículas que no instante  $t$  está na posição  $x + \Delta$ , de maneira similar  $P(x - \Delta, t)$ . Somando-se o produto destas duas probabilidades sobre todos os deslocamentos  $\Delta$ , obtém-se a fração de partículas que em  $t + \tau$  encontram-se entre  $x$  e  $x + dx$ . Como a distribuição de deslocamentos é simétrica,  $\phi(-\Delta) = \phi(\Delta)$ , é possível reescrever a expressão

$$P(x, t + \tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} P(x + \Delta, t) \phi(\Delta) d\Delta . \quad (5.5)$$

O próximo passo consiste em expandir a Eq.(5.5) em uma série de Taylor para valores pequenos de  $\tau$ . Visto que o tempo total de observação é muito maior do que o intervalo de tempo entre duas observações,  $\tau \ll t$ , pode-se expandir o lado esquerdo da Eq.(5.5) da forma:

$$P(x, t + \tau) \approx P(x, t) + \frac{\partial P(x, t)}{\partial t} \tau + \mathcal{O}(\tau^2) \quad (5.6)$$

onde os termos de segunda ordem em  $\tau$  foram desprezados. Como  $\phi(\Delta)$  é uma função centrada em torno de  $\Delta = 0$  e decai rapidamente a zero, apenas valores pequenos de  $\Delta$  irão contribuir no cálculo da integral na Eq.(5.5). Neste caso, pode-se expandir  $P(x + \Delta, t)$  em torno de  $\Delta = 0$ , obtendo-se

$$P(x + \Delta, t) \approx P(x, t) + \frac{\partial P(x, t)}{\partial x} \Delta + \frac{\partial^2 P(x, t)}{\partial x^2} \frac{\Delta^2}{2} + \mathcal{O}(\Delta^3) \quad (5.7)$$

onde termos de  $\mathcal{O}(\Delta^3)$  foram desprezados.

Substituindo as Eqs.(5.6) e (5.7) na Eq.(5.5) obtém-se:

$$\begin{aligned} P(x, t) + \frac{\partial P(x, t)}{\partial t} \tau &= \int_{-\infty}^{+\infty} d\Delta \left[ P(x, t) + \frac{\partial P(x, t)}{\partial x} \Delta + \frac{\partial^2 P(x, t)}{\partial x^2} \frac{\Delta^2}{2} \right] \phi(\Delta) \\ &= P(x, t) \int_{-\infty}^{+\infty} d\Delta \phi(\Delta) + \frac{\partial P(x, t)}{\partial x} \int_{-\infty}^{+\infty} d\Delta \Delta \phi(\Delta) \\ &\quad + \frac{\partial^2 P(x, t)}{\partial x^2} \int_{-\infty}^{+\infty} d\Delta \frac{\Delta^2}{2} \phi(\Delta) . \end{aligned} \quad (5.8)$$

Usando o fato de  $\phi(\Delta)$  ser simétrica e normalizada, obtém-se:

$$\frac{\partial P(x, t)}{\partial t} \tau = \frac{\partial^2 P(x, t)}{\partial x^2} \int_{-\infty}^{+\infty} d\Delta \frac{\Delta^2}{2} \phi(\Delta) . \quad (5.9)$$

Para uma dada distribuição  $\phi(\Delta)$ , a integral da Eq.(5.9) é uma constante

$$D \equiv \frac{1}{\tau} \int_{-\infty}^{+\infty} d\Delta \frac{\Delta^2}{2} \phi(\Delta) \quad (5.10)$$

denominada constante de difusão. Neste caso reescreve-se a Eq.(5.9) como:

$$\frac{\partial P(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 P(x, t)}{\partial x^2} \quad (5.11)$$

onde  $D$  mede a largura da distribuição de passos em cada tempo de observação  $\tau$ . Qual seria o significado físico microscópico de  $D$ ? Para responder à esta pergunta faz-se necessário usar a equação de Langevin que fornecerá o significado de  $D$  como função de correlação de velocidades e a equação de Fokker-Planck que fornecerá o significado de  $D$  em função da correlação de posições.

## 5.2.2 Difusão Translacional, Equação de Langevin e Equação de Fokker-Planck

É possível fazer uma conexão entre a constante de difusão definida pelas Eqs.(5.10) e (5.11) e a correlação entre velocidades.

No movimento Browniano observa-se que a velocidade da partícula teste, varia de uma forma descontínua, através de mudanças descorrelacionadas. Se uma partícula teste tem velocidade  $v$ , isto significa que sobre ela há mais colisões em uma direção do que nas outras. Neste caso, a probabilidade da velocidade mudar em  $\delta v$  em um intervalo de tempo  $\Delta\tau$  depende da velocidade instantânea  $v$ , mas não depende das velocidades anteriores. Isto é consistente com a distribuição  $P(x, t)$  usada na Eq.(5.11), onde  $P(x, t)$  só depende das posições das partículas  $x + \Delta$  em um tempo  $t - \tau$ , mas não em tempos anteriores. Conseqüentemente, pode-se dizer que o movimento Browniano é um processo de Markov.

Qual a origem dessas mudanças aleatórias de velocidade? Entre duas observações sucessivas, a partícula teste sofre várias mudanças no valor da velocidade o que implica que o tempo entre uma observação e a seguinte é maior que o tempo de correlação entre velocidades. Note que se a distribuição de velocidades é Markoviana, a de deslocamentos e tempos também o são.

Para dar uma idéia mais quantitativa da distribuição de velocidades do movimento Browniano, é necessário analisar a equação de movimento da partícula teste

$$m\dot{v} = \mathcal{F}(t) + f(t) \quad (5.12)$$

onde  $m$  é a massa da partícula teste,  $v$  sua velocidade,  $\mathcal{F}(t)$  representa as forças externas atuando sob a partícula teste e  $f(t)$  as forças produzidas por colisões da partícula teste com as partículas do fluido.

O movimento da partícula teste se caracteriza por:

- 1 - Colisões das partículas do fluido com a partícula teste, produzindo fricção que a desacelera;
- 2 - Como as colisões são aleatórias, há uma aleatoriedade no movimento.

No caso do movimento Browniano, onde as forças externas são irrelevantes, o primeiro termo da Eq.(5.12) pode ser desprezado e obtém-se

$$m\dot{v} = f(t) \quad (5.13)$$

Se a massa da partícula teste for muito maior do que a das partículas do fluido, podemos supor que o fluido tem um tempo de relaxação mais rápido do que o da partícula teste e que, portanto, as partículas do fluido estão em equilíbrio. Neste caso, podemos descrever a força produzida pelas colisões entre a partícula teste e as partículas do fluido da forma:



$$f(t) = -\gamma v + \xi(t) . \quad (5.14)$$

Na expressão acima, a contribuição das colisões entre a partícula teste e as partículas do fluido está separada em dois termos. O primeiro,  $-\gamma v$ , corresponde ao excesso de choques em uma direção que provoca o surgimento de uma velocidade  $v$ . O segundo termo é o ruído e leva em conta a aleatoriedade dos choques e é dado por:

$$\langle \xi(t) \rangle = 0 , \quad (5.15)$$

$$\langle \xi(t)\xi(t') \rangle = \Gamma \delta(t - t') , \quad (5.16)$$

ou seja, a aleatoriedade dos choques não favorece nenhum valor de força, e estes são temporalmente descorrelacionados, respectivamente.

Substituindo a Eq.(5.14) na Eq.(5.13), obtém-se:

$$m \frac{dv}{dt} = -\gamma v + \xi(t) \quad (5.17)$$

que é a Equação de Langevin.

Uma solução possível para a equação acima é

$$v(t) = u(t)e^{-\frac{\gamma}{m}t} .$$

Substituindo a expressão acima na Eq.(5.17), obtemos

$$\frac{dv(t)}{dt} = e^{-\frac{\gamma}{m}t} \frac{du(t)}{dt} - u(t) \frac{\gamma}{m} e^{-\frac{\gamma}{m}t} = -\frac{\gamma}{m} v(t) + \frac{\xi(t)}{m} . \quad (5.18)$$

Se em  $t = 0$  temos que  $v(0) = v_0$ , Eq.(5.18) pode ser escrita na forma

$$v(t) = e^{-\frac{\gamma}{m}t} \left[ v_0 + \frac{1}{m} \int_0^t \xi(t') e^{\frac{\gamma t'}{m}} dt' \right] . \quad (5.19)$$

Quando tomamos a média de Eq.(5.19), obtemos

$$\langle v(t) \rangle = v_0 e^{-\frac{\gamma t}{m}} . \quad (5.20)$$

De maneira similar, a correlação entre a velocidade da partícula teste em dois tempos diferentes é dada por

$$\langle v(t)v(t') \rangle = v_0^2 e^{-\frac{2\gamma t}{m}} \delta(t - t') + \frac{\Gamma m}{2\gamma} \left[ 1 - e^{-\frac{2\gamma t}{m}} \right] \delta(t - t') . \quad (5.21)$$

Para tempos grandes,  $t \rightarrow \infty$ , temos que o primeiro e o último termos do lado direito da Eq.(5.21) se anulam, obtendo-se

$$\langle v(t)v(t') \rangle = \frac{\Gamma m}{2\gamma} \delta(t - t')$$

e

$$\langle v^2(t) \rangle = \frac{\Gamma m}{2\gamma} . \quad (5.22)$$

A teoria de equipartição de energia implica que para cada grau de liberdade há  $\frac{1}{2}k_B T$ , portanto a energia cinética média da partícula teste em uma dimensão é dada por:

$$\langle v^2(t) \rangle = \frac{k_B T}{m} . \quad (5.23)$$

Comparando a Eq.(5.22) e a Eq.(5.23), obtém-se que a constante  $\Gamma$  relativa à correlação na parte aleatória é dada por:

$$\Gamma = \frac{2\gamma k_B T}{m^2} . \quad (5.24)$$

Tendo relacionado a flutuação na velocidade e a constante  $\Gamma$ , é possível igualmente relacioná-la com a flutuação no deslocamento da partícula teste. Para tanto basta calcular:

$$\begin{aligned} mx(t) \frac{dv(t)}{dt} &= mx(t) \frac{d\dot{x}(t)}{dt} = m \left[ \frac{d(x(t)\dot{x}(t))}{dt} - \dot{x}^2(t) \right] \\ mx(t) \frac{d\dot{x}(t)}{dt} &= -\gamma x(t)\dot{x}(t) + x(t)\xi(t) . \end{aligned} \quad (5.25)$$

A aleatoriedade na velocidade não está correlacionada com o deslocamento da partícula, portanto

$$\langle x(t)\xi(t) \rangle = 0 . \quad (5.26)$$

Neste caso, o valor médio da Eq.(5.25) fornece

$$\begin{aligned} m \left\langle x(t) \frac{d\dot{x}(t)}{dt} \right\rangle &= -\gamma \langle x(t)\dot{x}(t) \rangle \\ m \left\langle \frac{d(x(t)\dot{x}(t))}{dt} - \dot{x}^2(t) \right\rangle &= -\gamma \langle x(t)\dot{x}(t) \rangle . \end{aligned} \quad (5.27)$$

Usando novamente a equipartição da energia , obtém-se em uma dimensão

$$m \langle \dot{x}^2(t) \rangle = k_B T . \quad (5.28)$$

Substituindo a Eq.(5.28) na Eq.(5.27) tem-se que

$$m \frac{d \langle x(t) \dot{x}(t) \rangle}{dt} = k_B T - \gamma \langle x(t) \dot{x}(t) \rangle \quad . \quad (5.29)$$

Se integramos a Eq.(5.29) entre 0 e  $t$ , obtém-se

$$\langle x(t) \dot{x}(t) \rangle = C e^{-\frac{\gamma t}{m}} + \frac{k_B T}{\gamma} \quad . \quad (5.30)$$

Se no instante inicial  $t = 0$ , colocamos todas as partículas em uma posição  $x(0) = 0$ , a Eq.(5.30) fornece

$$C = -\frac{k_B T}{\gamma} \quad , \quad (5.31)$$

e, conseqüentemente, a Eq.(5.30) assume a forma

$$\langle x(t) \dot{x}(t) \rangle = \frac{k_B T}{\gamma} \left( 1 - e^{-\frac{\gamma t}{m}} \right) \quad . \quad (5.32)$$

Integrando-se

$$\langle x(t) \dot{x}(t) \rangle = \frac{1}{2} \frac{d \langle x^2(t) \rangle}{dt} \quad , \quad (5.33)$$

obtém-se

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \int_0^t \frac{d \langle x^2(t') \rangle}{dt'} dt' &= \frac{k_B T}{\gamma} \int_0^t \left[ 1 - e^{-\frac{\gamma t'}{m}} \right] dt' \\ \langle x^2(t) \rangle &= \frac{2k_B T}{\gamma} \left[ t + \frac{m}{\gamma} \left( e^{-\frac{\gamma t}{m}} - 1 \right) \right] \quad . \end{aligned} \quad (5.34)$$

O movimento da partícula teste apresenta dois regimes temporais, o primeiro dito balístico e o segundo regime difusivo. No limite  $t \ll \frac{m}{\gamma}$  temos

$$\langle x^2(t) \rangle \cong \frac{k_B T}{m} t^2 \quad . \quad (5.35)$$

No limite  $t \gg \frac{m}{\gamma}$  temos

$$\langle x^2(t) \rangle \cong \frac{2k_B T}{\gamma} t = 2Dt \quad , \quad (5.36)$$

de onde definimos a constante  $D$

$$D = \frac{k_B T}{\gamma} \quad , \quad (5.37)$$

e identificamos como a constante de difusão.

A generalização da Eq. (5.35) para duas dimensões é obtido de maneira direta. Através do teorema da equipartição de energia, sabe-se que cada grau de liberdade contribui com um termo  $\frac{1}{2}k_B T$ . Então, se o movimento da partícula teste em direções diferentes é independente, cada grau de liberdade irá contribuir com um fator  $k_B T/m$ , obtendo

$$\langle r_{2d}^2(t) \rangle = \frac{2k_B T}{m} t^2 . \quad (5.38)$$

De maneira similar para três dimensões, obtém-se

$$\langle r_{3d}^2(t) \rangle = \frac{3k_B T}{m} t^2 . \quad (5.39)$$

No regime difusivo a mesma generalização para duas e três dimensões através do mesmo argumento utilizado para generalizar a Eq.(5.35). Neste caso, cada grau de liberdade da partícula teste irá contribuir com um fator  $2Dt$  e então para duas dimensões obtemos

$$\langle r_{2d}^2(t) \rangle = 4Dt , \quad (5.40)$$

e em três dimensões

$$\langle r_{3d}^2(t) \rangle = 6Dt . \quad (5.41)$$

Pode-se também relacionar a constante de difusão  $D$  com a viscosidade do fluido, que é mais fácil de ser medido do que o coeficiente de atrito entre a partícula teste e as moléculas do fluido. Stokes considerou um problema bem particular no qual a partícula teste é vista como uma esfera e obteve a relação [69]:

$$\zeta = 6\pi\eta R \quad (5.42)$$

onde  $\eta$  é a constante de viscosidade do fluido e  $R$  é o raio da partícula teste.

Através da relação de Einstein

$$\zeta D = k_B T \quad (5.43)$$

pode-se relacionar a constante de difusão com a viscosidade do fluido através de [69]

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R} . \quad (5.44)$$

Desta forma relacionamos a constante de difusão  $D$ , que mede a flutuação na velocidade dos choques, com a constante de atrito  $\gamma$  e com a viscosidade  $\eta$ .

É possível associar a constante de difusão com a função de correlação  $\langle r(0)r(t) \rangle$ . Para tanto faz-se necessário introduzir a equação de Fokker-Planck e relacioná-la à equação de difusão (ver Apêndice B).

Para obter a relação Eq.(5.40), em três dimensões, a partir da Equação de Fokker-Planck, devemos calcular a correlação do deslocamento da partícula teste a partir da expressão

$$\langle (\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0))^2 \rangle = \int d^3\mathbf{r} (\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0))^2 P(\mathbf{r}, t) . \quad (5.45)$$

Multiplicando a Eq.(5.11), ou de forma equivalente a Eq.(B.11), por  $(\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0))^2$  e integrando em três dimensões, obtém-se

$$\frac{\partial}{\partial t} \int d^3\mathbf{r} (\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0))^2 P(\mathbf{r}, t) = D \int d^3\mathbf{r} (\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0))^2 \nabla^2 P(\mathbf{r}, t) \quad , \quad (5.46)$$

ou seja, usando a Eq.(5.45)

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle (\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0))^2 \rangle = D \int d^3\mathbf{r} (\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0))^2 \nabla^2 P(\mathbf{r}, t) \quad . \quad (5.47)$$

Aplicando o Teorema de Green

$$\int d^3\mathbf{r} (u(\mathbf{r})\nabla^2 v(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r})\nabla^2 u(\mathbf{r})) = \int d\mathbf{a} (u(\mathbf{r})\nabla v(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r})\nabla u(\mathbf{r})) \quad (5.48)$$

à Eq.(5.45), onde usa-se

$$\begin{aligned} u(\mathbf{r}) &= (\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0))^2 \\ v(\mathbf{r}) &= P(\mathbf{r}, t) \quad , \end{aligned}$$

obtém-se

$$\int d^3\mathbf{r} (u(\mathbf{r})\nabla^2 v(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r})\nabla^2 u(\mathbf{r})) = D \int d^3\mathbf{r} P(\mathbf{r}, t) \nabla^2 (\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0))^2 \quad . \quad (5.49)$$

Pois  $P(\mathbf{r}, t)$  deve ir a zero no infinito. Então obtém-se

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle (\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0))^2 \rangle = D \int d^3\mathbf{r} P(\mathbf{r}, t) \nabla^2 (\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0))^2 \quad (5.50)$$

com

$$\nabla^2 (\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0))^2 = 6 \quad , \quad (5.51)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \langle (\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0))^2 \rangle &= 6D \int d^3\mathbf{r} P(\mathbf{r}, t) \\ \frac{\partial}{\partial t} \langle (\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0))^2 \rangle &= 6D \quad . \end{aligned} \quad (5.52)$$

Integrando a Eq.(5.52), obtemos a famosa relação de Einstein

$$\langle (\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0))^2 \rangle = 6Dt \quad , \quad (5.53)$$

para três dimensões e

$$\langle (\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0))^2 \rangle = 4Dt \quad (5.54)$$

para duas dimensões.

### 5.3 Resultados de Simulação

Nesta seção vamos apresentar os resultados originais desta dissertação, ou seja, o cálculo do coeficiente de difusão translacional do modelo introduzido no Capítulo 2. Para tanto, calculamos, via simulação, a correlação de deslocamentos,  $\langle(\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0))^2\rangle$  das partículas na rede e obtemos o coeficiente de difusão através da Eq.(5.54). Para cada valor de temperatura e potencial químico estudado, cerca de 150 simulações foram realizadas, ou seja, obtivemos 150 amostras do sistema para cada temperatura e potencial químico fixos utilizados. Este número de amostras garante que o erro no cálculo do coeficiente de difusão seja do tamanho do símbolo que usamos para representar a difusão das partículas do sistema. Os valores de temperatura e potencial químico para o estudo da difusão foram escolhidos na região do diagrama de fases pressão *vs.* temperatura aonde a anomalia na densidade se faz presente.

As simulações foram, então, realizadas no intervalo de potencial químico  $-4 < \bar{\mu} < 2$ , e para temperaturas  $\bar{T} = 0.725, 0.75, 0.775, 0.8$ . Para cada valor de potencial químico e temperatura, o sistema é equilibrado e os parâmetros fixados, conforme descrito no Capítulo 3. Após a etapa de equilíbrio, o processo de mover as partículas é iniciado, e neste processo o número de partículas na rede mantém-se fixo. Para cada amostra calculamos a correlação de deslocamentos

$$\Delta r^2 = (r(t) - r(0))^2 .$$

Após realizamos as médias sobre todas as amostras, ou seja, calculamos o deslocamento quadrático médio através da relação

$$\langle\Delta r^2\rangle = \langle(r(t) - r(0))^2\rangle .$$

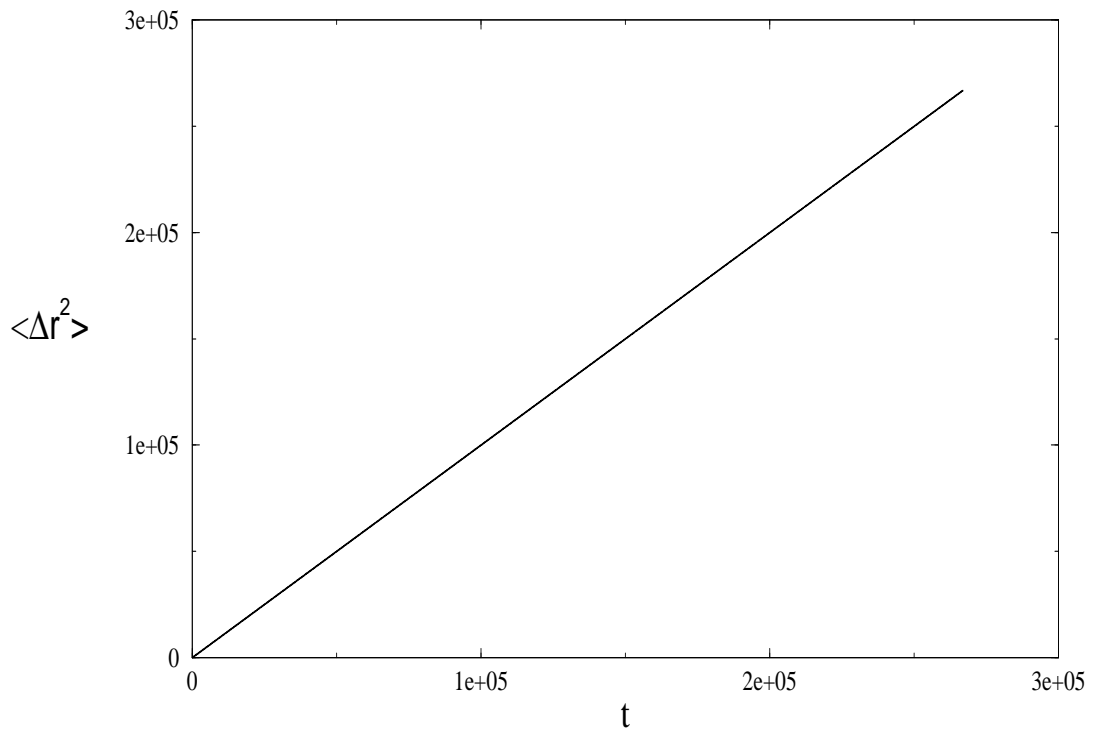
A inclinação do gráfico de

$$\log\langle\Delta r^2\rangle \text{ vs. } \log t$$

fornece a constante de difusão translacional adimensional  $\bar{D} = t_{MC}Da^{-1}$ , onde  $t_{MC}$  é o tempo medido em passos de Monte Carlo e  $a = 1$  é o parâmetro de rede.

O fato de estudarmos a constante de difusão adimensional, que independe do tempo  $t_{MC}$  e do parâmetro de rede  $a$ , se justifica por estarmos interessados apenas em compreender o comportamento difusivo de maneira qualitativa. Nosso objetivo primordial é verificar se a difusão translacional do modelo estudado possui comportamento similar ao apresentado pela água SPC/E [13]. Vamos, portanto, verificar se na região onde existe a anomalia na densidade nosso modelo apresenta uma diminuição da difusão com a diminuição da densidade seguida por um aumento da mesma e se este comportamento localiza-se na vizinhança da região do diagrama de fases pressão *vs.* temperatura onde a anomalia na densidade se faz presente.

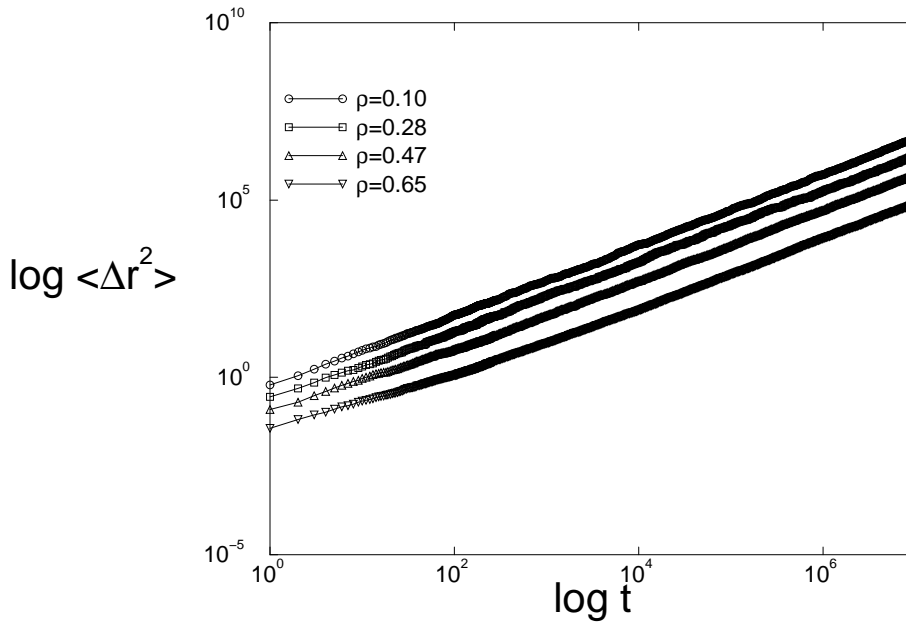
Para verificar se fora da região de anomalia na densidade o sistema reproduz o comportamento usualmente esperado da difusão, simulamos o movimento de duas partículas em uma rede  $10 \times 10$ . Nestas condições, espera-se encontrar apenas o regime difusivo, ou seja, que o deslocamento quadrático médio varie linearmente com o tempo. Neste caso, o coeficiente de difusão assume o valor  $\overline{D} = 1$ . A Figura (5.1) mostra que esse comportamento é representado perfeitamente pelo modelo estudado.



**Fig. 5.1:** Deslocamento quadrático de duas partículas na rede.

Com duas partículas na rede, o deslocamento quadrático escala linearmente com o tempo, medido em passos de Monte Carlo, o tamanho da rede é  $10 \times 10$ , a temperatura do sistema é  $\overline{T} = 0.8$ , e o potencial químico  $\overline{\mu} = -6$ .

Realizamos simulações na região onde se espera um comportamento difusivo usual, em potenciais químicos baixos ou, equivalentemente, baixas densidades. Neste caso, observa-se que as partículas difundem facilmente pela rede, e a constante de difusão assume valores elevados,  $\overline{D} > 0.047$ , que crescem com a diminuição da densidade. Para  $\overline{T} = 0.8$ , este comportamento persiste até  $\rho \lesssim 0.28$ . Para densidades abaixo deste valor, o coeficiente de difusão translacional,  $\overline{D}$ , aumenta com a diminuição da densidade de partículas na rede, como podemos ver na Figura (5.2), e que corresponde ao comportamento usual para fluidos simples.



**Fig. 5.2:** *Variação do coeficiente de difusão com a densidade -  $\bar{T} = 0.8$ .*

*Para uma temperatura fixa o coeficiente de difusão aumenta com a diminuição da densidade. Neste gráfico foram realizadas médias sobre 150 amostras.*

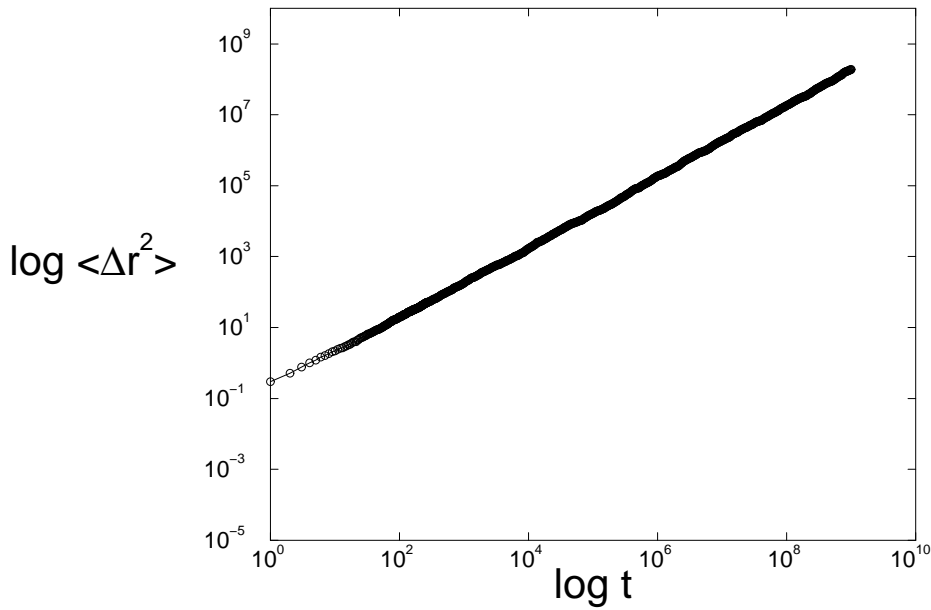
Para densidades muito baixas,  $\rho \lesssim 0.28$ , as partículas apresentam apenas o regime difusivo, aqui mostrado na Figura (5.2) para vários valores de densidade. Em particular, a Figura (5.3) ilustra um caso particular com potencial químico  $\bar{\mu} = -3$ , densidade  $\rho = 0.28$  e temperatura  $\bar{T} = 0.8$ , no qual o regime inercial não aparece. Neste gráfico o coeficiente de difusão assume o valor  $\bar{D} = 0.047$ .

Para potenciais químico elevados, o deslocamento quadrático médio das partículas apresenta dois regimes de movimento: um inicial chamado inercial, ocorrendo em tempos curtos, e um segundo difusivo, ocorrendo em tempos longos. A Figura (5.4) ilustra o caso para potencial químico  $\bar{\mu} = 1.5$ , densidade  $\rho = 0.9$  e temperatura  $\bar{T} = 0.8$ , aonde estes dois regimes aparecem. Note que a reta muda de inclinação em  $\log t > 10^2$ . Neste caso, o coeficiente de difusão (correspondente apenas ao segundo regime), calculado através da Eq.(5.54), assume o valor  $\bar{D} = 0.00018$ .

Quando o movimento das partículas apresentarem os dois regimes, inercial e difusivo, devemos descartar a parte inicial de movimento e utilizar apenas a parte que corresponde ao regime difusivo no cálculo do coeficiente de difusão.

O coeficiente de difusão em função da densidade para temperatura  $\bar{T} = 0.8$ , obtido através das Figs. (5.2)-(5.4) e usando outras simulações não ilustradas aqui, é mostrado em detalhes nas Figuras (5.5) e (5.6). Na Figura (5.5) vemos que o coeficiente de difusão





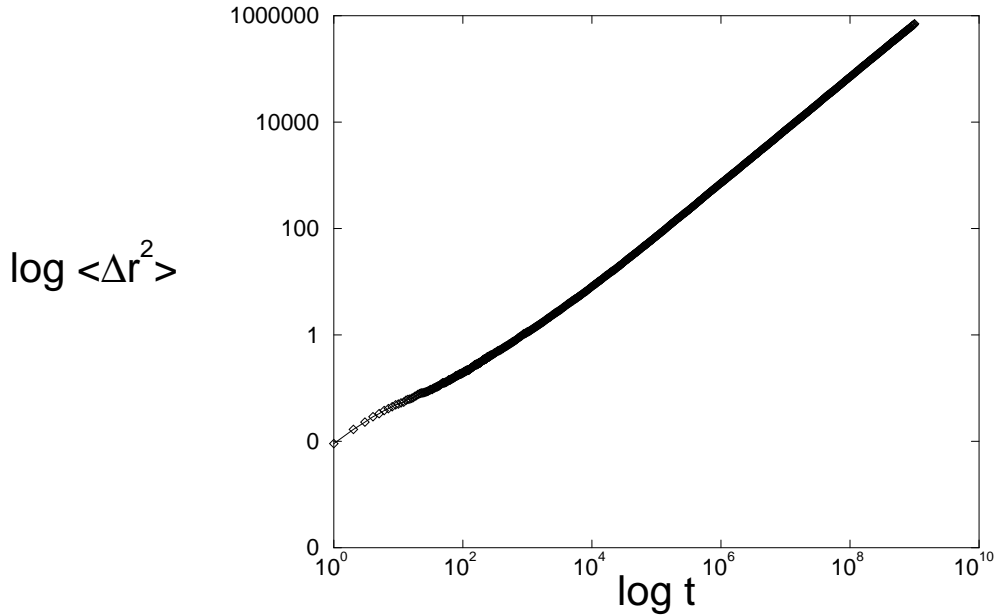
**Fig. 5.3:** Deslocamento quadrático médio em função do tempo MC -  $\bar{T} = 0.8$ .

O deslocamento quadrático médio das partículas em função do tempo apresenta um comportamento linear, indicando a presença apenas do regime difusivo. Neste gráfico o potencial químico é  $\bar{\mu} = -3$ , a densidade de partículas na rede é  $\rho = 0.28$ .

diminui a medida que a densidade de partículas na rede aumenta. Este é o comportamento esperado em fluidos usuais. Ampliando a região de altas densidades, (Figura (5.6)), nenhuma anomalia no coeficiente de difusão foi observada. A medida que a densidade do sistema aumenta, o coeficiente de difusão diminui, não possuindo nenhuma inversão no seu comportamento.

Tendo em vista que nada de anômalo foi encontrado no coeficiente de difusão em  $\bar{T} = 0.8$ , resolvemos ampliar o espaço de investigação em temperatura. Estudamos o comportamento do coeficiente de difusão em temperaturas mais baixas, que situam-se antes da TMD no diagrama de fases.

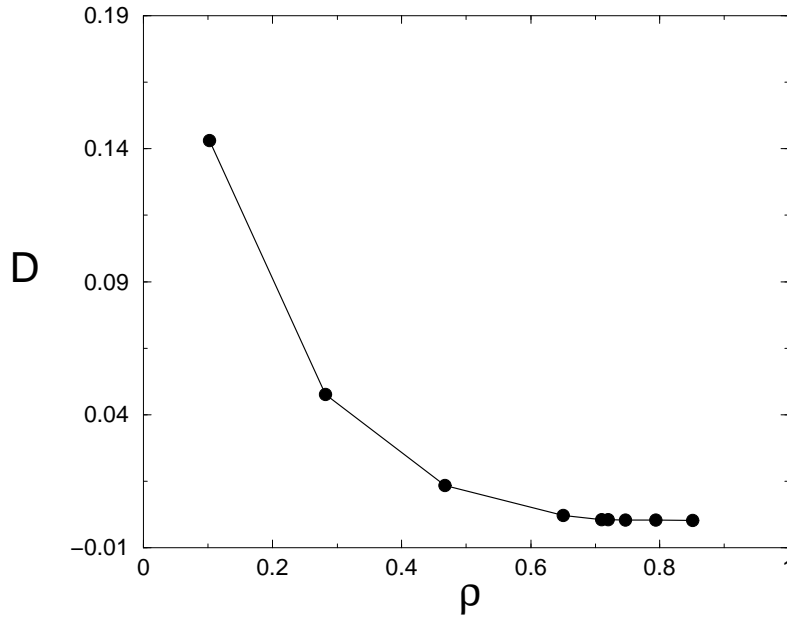
O deslocamento quadrático médio como função do tempo MC para várias densidades e para  $\bar{T} = 0.775$  é mostrado na Figura (5.7). Para melhor visualização, a Figura (5.7) mostra apenas os deslocamentos quadráticos médios para baixas densidades, onde a anomalia no coeficiente de difusão ainda não é observada. Para altas densidades, ou seja, na região de anomalia na difusão, a distância entre as linhas do deslocamento quadrático médio em função do tempo torna-se muito pequena, dificultando a visualização no gráfico, e, por este motivo, não é ilustrado aqui. A partir da Figura (5.7), mais os dados de altas densidades, obtemos o coeficiente de difusão para diferentes densidades através da Eq.(5.54), conforme



**Fig. 5.4:** *Deslocamento quadrático médio em função do tempo MC -  $\bar{T} = 0.8$ . Neste gráfico vemos a presença de dois regimes no movimento das partículas: para tempos curtos, temos a presença do regime inercial, a segunda parte do gráfico apresenta um comportamento linear representando o regime difusivo. Neste gráfico o potencial químico vale  $\bar{\mu} = 1.5$ , a densidade de partículas na rede é  $\rho = 0.89$ .*

visto nas Figuras (5.8) e (5.9). A Figura (5.8) mostra o coeficiente de difusão em função da densidade do sistema e, a princípio, nenhum comportamento anômalo é observado. No entanto, quando olhamos a região de altas densidades com maior detalhe, Figura (5.9), uma inversão no coeficiente de difusão aparece. Partindo de altas densidades, podemos ver que o coeficiente de difusão apresenta um máximo em  $\rho_{D_{max}} = 0.84$  e assumindo um valor  $\bar{D}_{max} = 0.000179$ . Diminuindo a densidade do sistema, o coeficiente de difusão apresenta um mínimo em  $\rho_{D_{min}} = 0.75$  e assume o valor  $\bar{D}_{min} = 0.0001315$ .

O deslocamento quadrático médio como função do tempo para  $\bar{T} = 0.75$  e alguns valores de densidade pode ser visto na Figura (5.10). Novamente, o coeficiente de difusão em função da densidade é obtido através da inclinação das retas na Figura (5.10) e através da Eq.(5.54). A Figura (5.11) apresenta o coeficiente de difusão em função da densidade de partículas na rede, para várias densidades. Investigando a região de altas densidades, o comportamento anômalo da difusão aparece, conforme a Figura (5.12) mostra. Neste caso, o coeficiente de difusão apresenta o mesmo comportamento sigmoidal anterior, apresentando um mínimo em baixas densidades,  $\rho_{D_{min}} = 0.72$ , onde  $\bar{D}$  assume o valor  $\bar{D}_{min} = 0.000049$ . Este mínimo é seguido por um máximo em altas densidades,  $\rho_{D_{max}} = 0.85$ , e onde o coeficiente de difusão



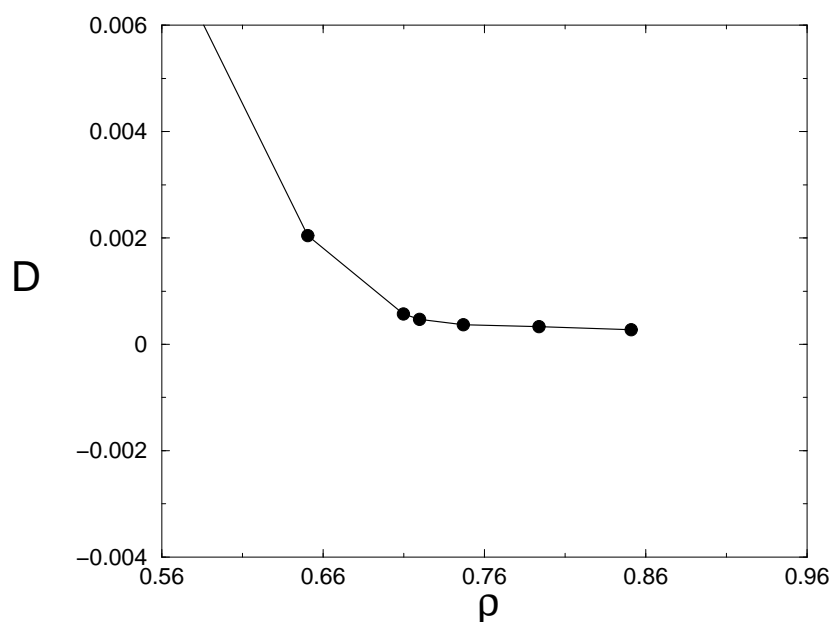
**Fig. 5.5:** Coeficiente de difusão em função da densidade -  $\bar{T} = 0.8$ .

Nesta temperatura o coeficiente de difusão apresenta um comportamento similar aos fluidos normais. Conforme a densidade do sistema aumenta, a difusão das partículas diminui.

assume o valor  $\bar{D}_{max} = 0.00011$ . Nesta temperatura, observa-se que o mínimo e o máximo no coeficiente de difusão são mais pronunciados em relação aos encontrados em  $\bar{T} = 0.775$ .

Para uma temperatura  $\bar{T} = 0.725$ , o deslocamento quadrático médio das partículas em função do tempo pode ser visto na Figura (5.13). Para melhor visualização, somente alguns valores de densidade são mostrados nesta figura. A partir da inclinação das retas na Figura (5.13) e através da Eq.(5.54) calculamos o coeficiente de difusão,  $\bar{D}$ , para todos os valores de densidade estudados, conforme as Figuras (5.14) e (5.15). A Figura (5.15) ilustra o coeficiente de difusão em função da densidade na região de altas densidades. Novamente observou-se um comportamento anômalo para o coeficiente de difusão, apresentando um mínimo em baixas densidades,  $\rho_{D_{min}} = 0.74$ , e com um valor  $\bar{D}_{min} = 0.0000056$ , e em seguida um máximo em altas densidades,  $\rho_{D_{max}} = 0.89$ , com um valor  $\bar{D}_{max} = 0.000061$ .

Para todas as temperaturas de anomalia na difusão translacional calculamos a pressão via relação Gibbs-Duhem, Eq.(2.13), e, para cada temperatura, usamos apenas os valores de densidade e pressão que correspondem ao máximo,  $\rho_{D_{max}}$  e  $P_{D_{max}}$ , e ao mínimo na difusividade,  $\rho_{D_{min}}$  e  $P_{D_{min}}$ . Após fizemos um gráfico de pressão *vs.* temperatura com os máximos e mínimos do coeficiente de difusão, bem como a linha de temperatura de máxima densidade, TMD, para verificar se as duas anomalias se encontram na mesma região do diagrama de fases pressão *vs.* temperatura, conforme ilustrado na Figura (5.16).



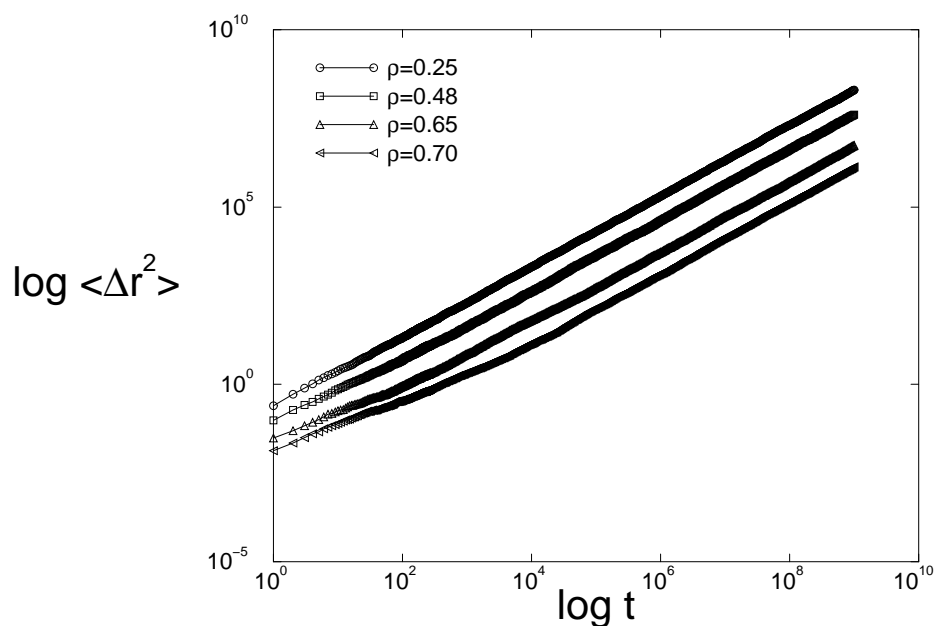
**Fig. 5.6:** Coeficiente de difusão em função da densidade -  $\bar{T} = 0.8$ .

*Nenhum comportamento anômalo da difusão foi observado na região de altas densidades nesta temperatura.*

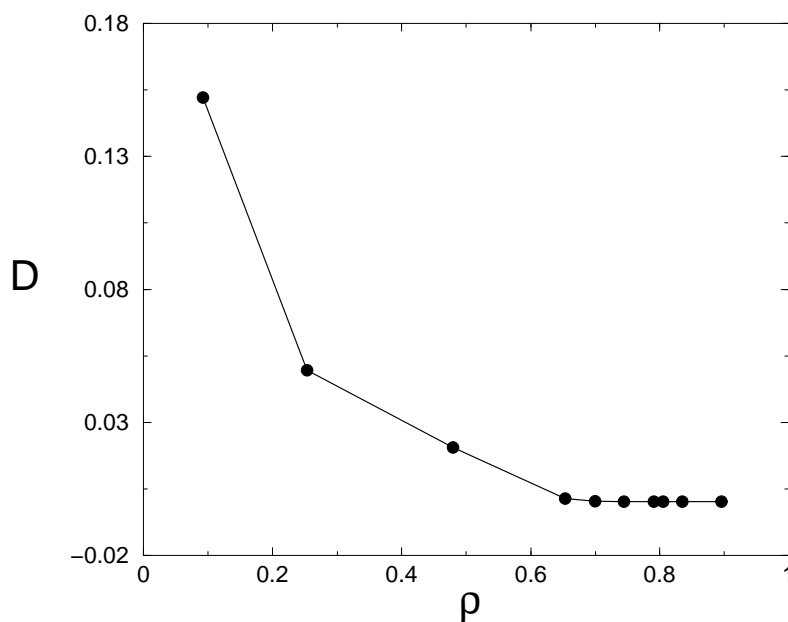
O diagrama de fases completo pressão *vs.* temperatura do modelo está representado na Figura (5.17).

A Fig.(5.16) mostra a linha de temperatura de máxima densidade juntamente com a linha de mínimo (inferior) e máximo (superior) na difusividade. Vemos que esse comportamento difere do encontrado para água SPC/E (Fig.(1.15)) [17], no qual as linhas de máximo e mínimo da difusividade são externas à TMD. Esta diferença estrutural se deve ao fato de o potencial empregado no modelo SPC/E ser contínuo e apresentar duas escalas de interação com uma passagem contínua entre as duas escalas (força contínua) enquanto que no nosso modelo a passagem entre uma escala e outra ocorre de maneira abrupta.

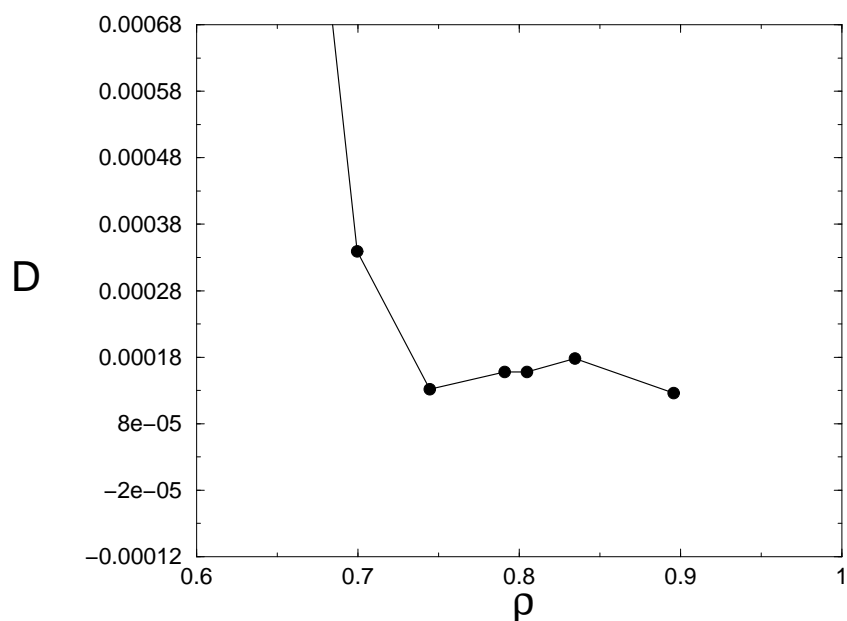
Recentemente foi levantada a hipótese de que a anomalia na densidade está associada à presença de um potencial de duas distâncias (escalas) de interação [50]- [53] [70]. Esta hipótese se baseia no fato do potencial efetivo da água apresentar duas escalas representadas pelas distâncias de interação van der Waals e pontes de hidrogênio. Vários potenciais estudados na literatura [41] [42] [45] [48] corroboram esta hipótese. De forma similar, foi sugerido que a anomalia na densidade está ligada à anomalia no coeficiente de difusão, ou seja, que a localização da TMD e das linhas de máximo e mínimo na difusividade estão conectadas. Esta sugestão foi testada em uma série de potenciais contínuos com duas escalas [15] [49] [57] [70] [71].



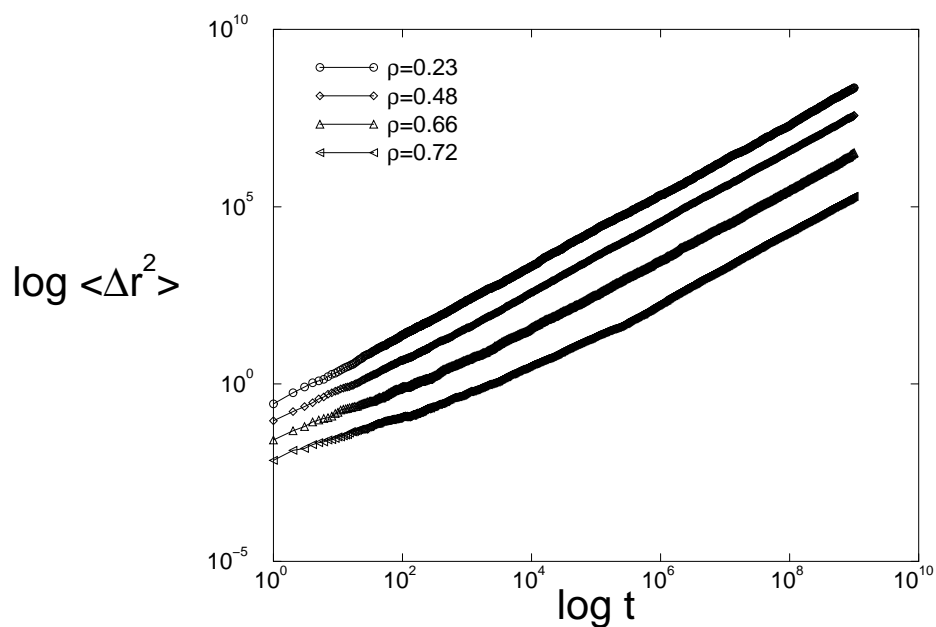
**Fig. 5.7:** *Varição do coeficiente de difusão com a densidade -  $\bar{T} = 0.775$ . Para uma temperatura fixa e para baixas densidades, o coeficiente de difusão aumenta com a diminuição da densidade.*



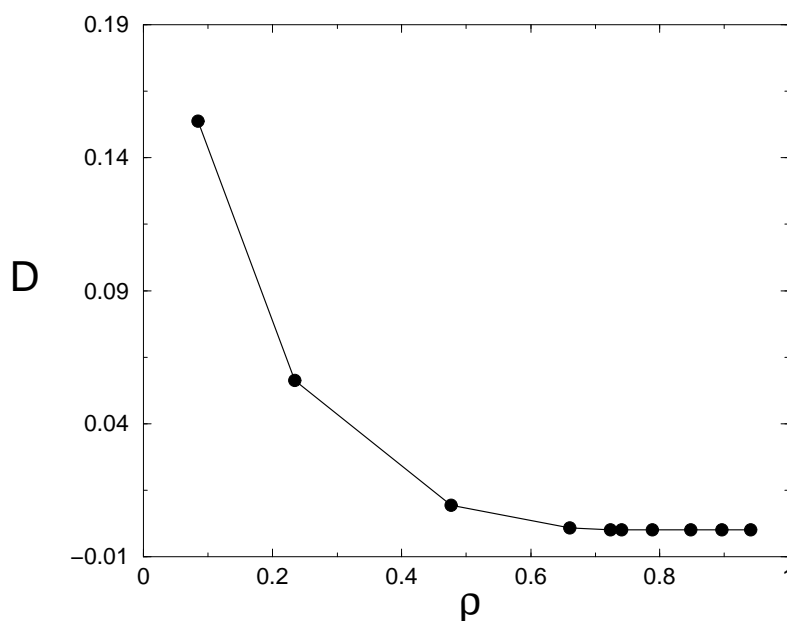
**Fig. 5.8:** *Coeficiente de difusão em função da densidade -  $\bar{T} = 0.775$ . O coeficiente de difusão translacional não apresenta, aparentemente, nenhuma anomalia.*



**Fig. 5.9:** Coeficiente de difusão em função da densidade -  $\bar{T} = 0.775$ . Na região de altas densidades observa-se um comportamento anômalo da difusão, com um mínimo em baixas densidades seguido por um máximo em densidades mais altas.



**Fig. 5.10:** Variação do coeficiente de difusão com a densidade -  $\bar{T} = 0.75$ . Para baixas densidades, o coeficiente de difusão aumenta com a diminuição da densidade.

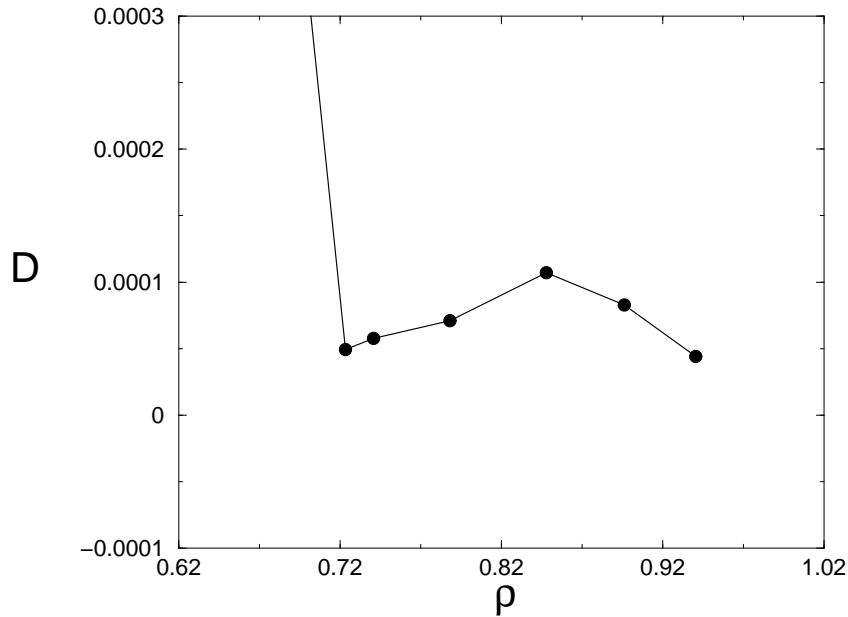


**Fig. 5.11:** Constante de difusão em função da densidade -  $\bar{T} = 0.75$ .

A princípio nenhum comportamento anômalo é observado para o coeficiente de difusão. É necessário fazer uma ampliação da região de altas densidades.

Qual das anomalias engloba uma região maior do diagrama de fases? No caso da água SPC/E a linha de temperatura de máxima densidade é interna às linhas de máximo e mínimo da difusividade (ver Fig.(1.15)). O mesmo ocorre para potenciais contínuos de duas escalas caracterizada por uma passagem suave entre uma escala e outra [57] [70] [71], como ilustrado nas Figuras (5.18) e (5.19). No entanto, Netz *et al.* [49] estudando um modelo de moléculas que interagem através de um potencial tipo rampa (ilustrado na Figura(5.20)), discretizado em 18 "degraus" de igual tamanho encontraram um comportamento similar ao nosso ao analisar a região da TMD no plano pressão *vs.* temperatura. No trabalho de Netz *et al.*, foram analisadas tanto a anomalia na densidade quanto a anomalia na difusão translacional e qual a dependência entre a discretização do potencial e a forma estrutural da região de anomalias. Eles verificaram que, para um potencial discretizado em 18 degraus, similar ao potencial empregado nesta dissertação, a região de anomalia difusiva encontra-se dentro da região de anomalia na densidade (Figura (5.21)). Para um potencial discretizado em 144 degraus, a região de anomalia na difusão translacional encontra-se fora da região da TMD [57]. O potencial de 144 degraus estudado por Kumar *et al.* [57] é, na verdade, uma rampa contínua, portanto não é surpreendente que as anomalias se comportem como no caso de um potencial contínuo tipo rampa [42].

Por que este comportamento difere tanto para diferentes discretizações? Na verdade,



**Fig. 5.12:** Coeficiente de difusão em função da densidade -  $\bar{T} = 0.75$

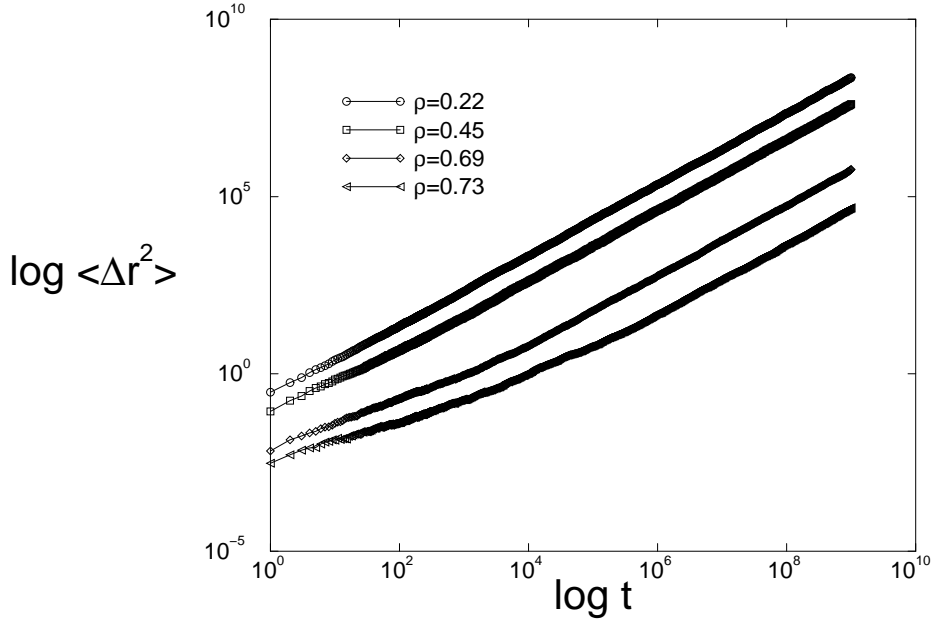
. Na região de alta densidade, a constante de difusão apresenta o mesmo comportamento anômalo observado para  $\bar{T} = 0.775$ , no entanto o mínimo e o máximo da difusão são mais pronunciados.

a anomalia na densidade, conforme mostrado por Netz *et al.* [49], não é sensível a como o sistema passa de uma distância de interação menor para uma maior, mas a dinâmica é extremamente sensível ao fato do potencial ser contínuo ou discreto, ou seja, como se dá a passagem entre uma escala e outra. Para que as partículas apresentem um aumento na difusividade a medida que a densidade aumenta, elas devem se arranjar localmente de forma a passarem de uma escala para outra sem que muita energia seja necessária. Este é o caso do potencial com 144 degraus, ou do potencial contínuo do tipo ilustrado na Figura (5.18) ou então um potencial tipo rampa ilustrado na Figura (5.19), mas certamente não corresponde ao caso do potencial discretizado em 18 degraus como o estudado por Netz *et al.* e nem ao potencial estudado nesta dissertação.

A Figura (5.22) representa qualitativamente o potencial descrito no Capítulo 2. Quando a rede está cheia, ou seja, o sistema encontra-se na fase líquido de alta densidade, a distância entre as partículas é  $\bar{d}_{LAD} = \rho_{LAD}^{-\frac{1}{2}} = 1$ , que corresponde ao poço da Fig. (5.22). Quando o sistema encontra-se na fase líquido de baixa densidade, a distância entre as partículas é  $\bar{d}_{LBD} = \rho_{LBD}^{-\frac{1}{2}} = 2/\sqrt{3}$ , o que corresponde ao ombro. A energia, ou equivalentemente, o potencial de interação neste dois casos é  $e/v = 1.15$  para  $\bar{d}_{LAD}$  e  $e/v = 1$  para  $\bar{d}_{LBD}$ . No nosso potencial, como no caso do de 18 degraus, passar de uma escala para outra requer uma



energia que, neste caso, é igual a  $e/v = 0.15$ , o que não é um processo contínuo, dificultando desta forma, o sistema se ajustar e passar localmente de uma fase para outra.



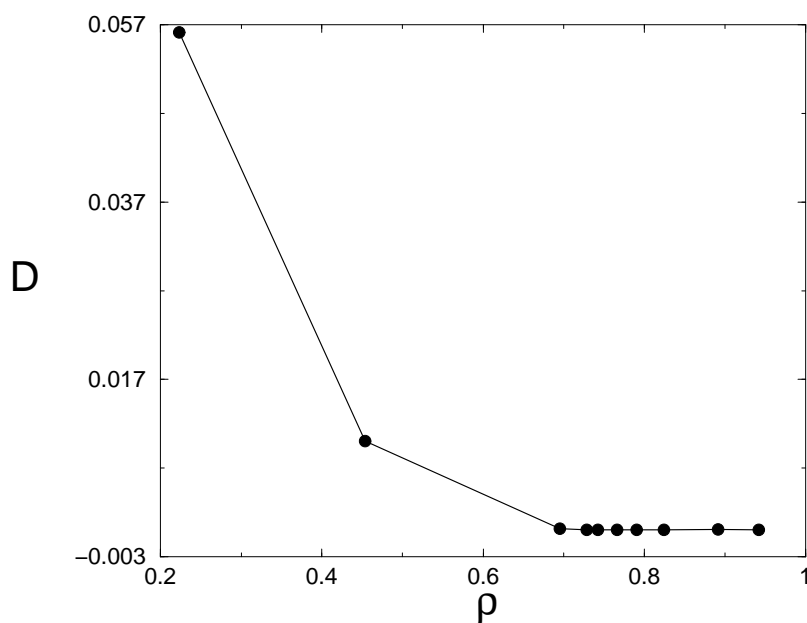
**Fig. 5.13:** *Variação do coeficiente de difusão com a densidade -  $\bar{T} = 0.725$ . Em baixas densidades o coeficiente de difusão aumenta com a diminuição da densidade do sistema.*

## 5.4 Resumo

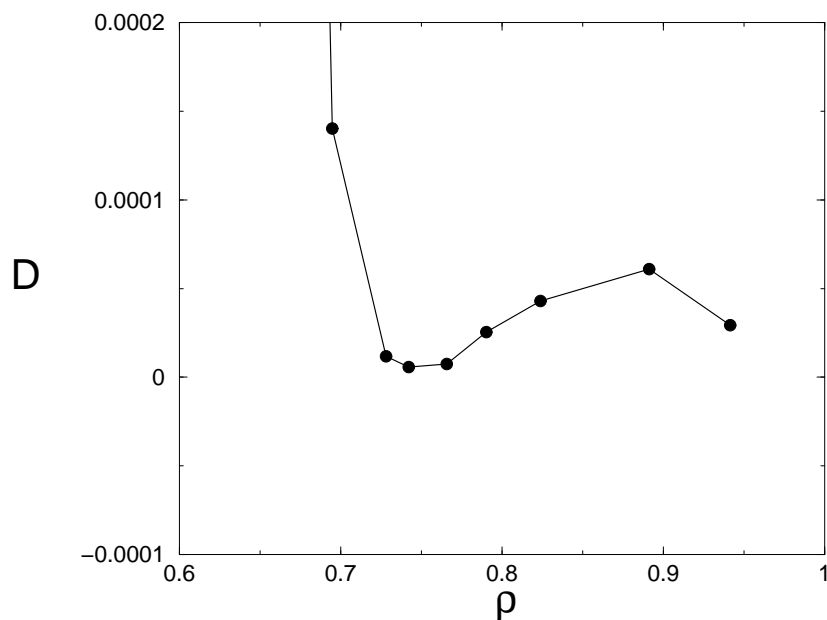
Neste Capítulo estudamos a teoria que descreve os processos difusivos através de três teorias diferentes: equação de difusão de Einstein, equação de Langevin e equação de Fokker-Planck. Em cada uma delas obtivemos uma equação que descreve a difusão translacional, conectando a constante de difusão translacional com propriedades microscópicas do sistema, tal como viscosidade do fluido,  $\eta$ , e coeficiente de atrito,  $\gamma$ , entre a partícula teste e as moléculas do fluido.

Vimos que a difusão rotacional pode ser analisada a partir da função de autocorrelação rotacional, e encontramos uma expressão derivada da equação de difusão de Fokker-Planck.

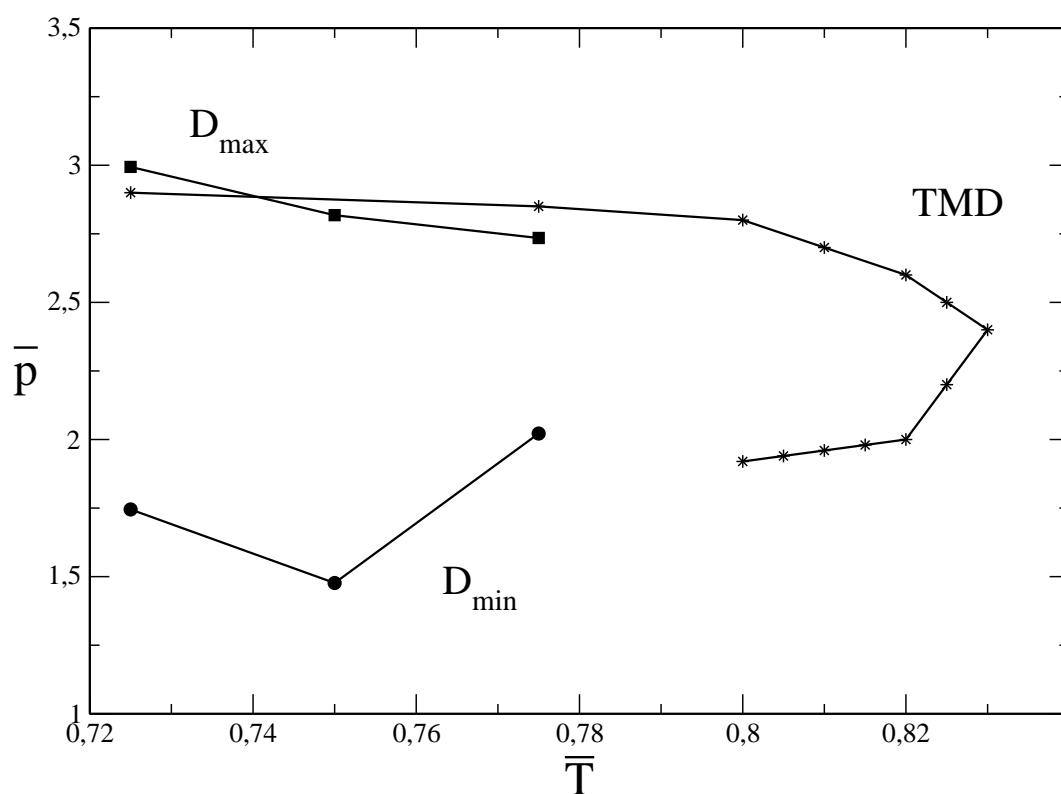
Os resultados de simulação mostraram que o modelo estudado nesta dissertação reproduz a anomalia na difusão presente na água. No intervalo de temperaturas estudadas, a anomalia na difusão foi observada para os valores de temperaturas  $\bar{T} = 0.775, 0.75$  e  $0.725$ , que correspondem a uma região interior à região de anomalia na densidade (TMD). Este comportamento é inverso ao observado na água SPC/E [16] no qual o potencial de duas



**Fig. 5.14:** Coeficiente de difusão em função da densidade -  $\bar{T} = 0.725$ . O coeficiente de difusão diminui com a densidade até um valor  $\rho = 0.69$ .



**Fig. 5.15:** Coeficiente de difusão em função da densidade -  $\bar{T} = 0.725$ . Ampliando a região de alta densidade, a anomalia no coeficiente de difusão aparece.



**Fig. 5.16:** Localização da região de anomalia na difusividade no diagrama de fases pressão vs. temperatura.

As estrelas correspondem à linha de anomalia na densidade, os círculos à linha de mínimo na difusividade e os quadrados correspondem à linha de máximo na difusividade.

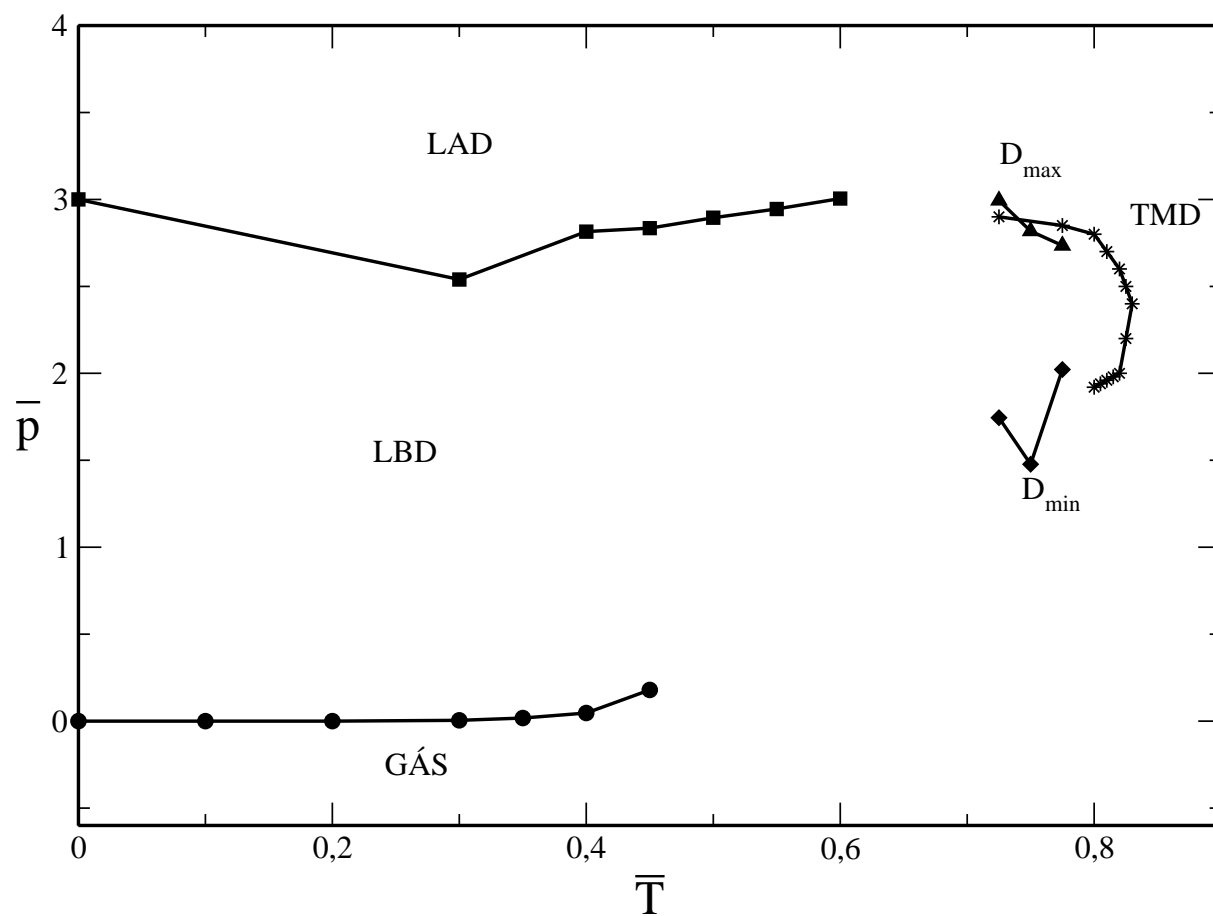


Fig. 5.17: Diagrama pressão vs. temperatura com as fases do sistema, anomalia na densidade e anomalia na difusão translacional.

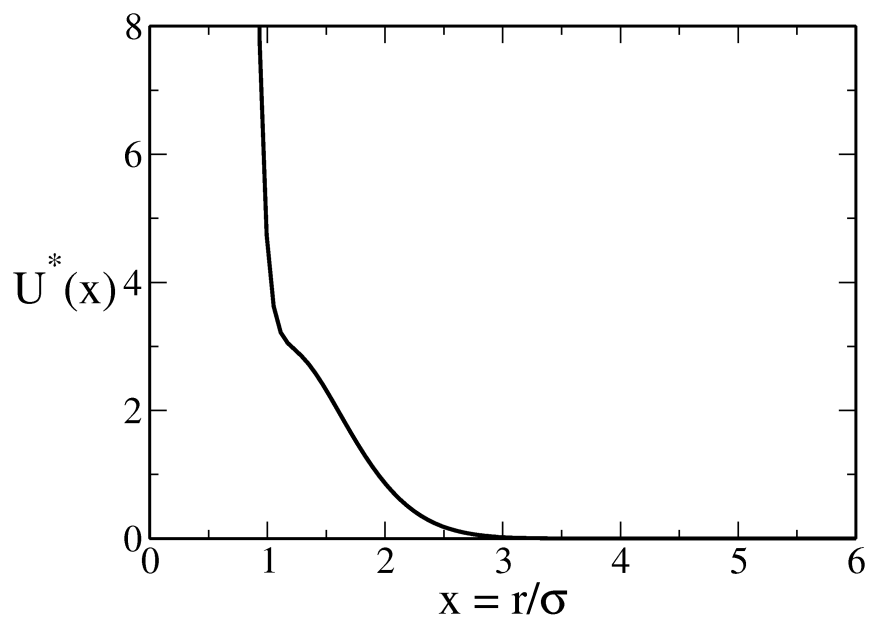


Fig. 5.18: Potencial contínuo de duas escalas [71].

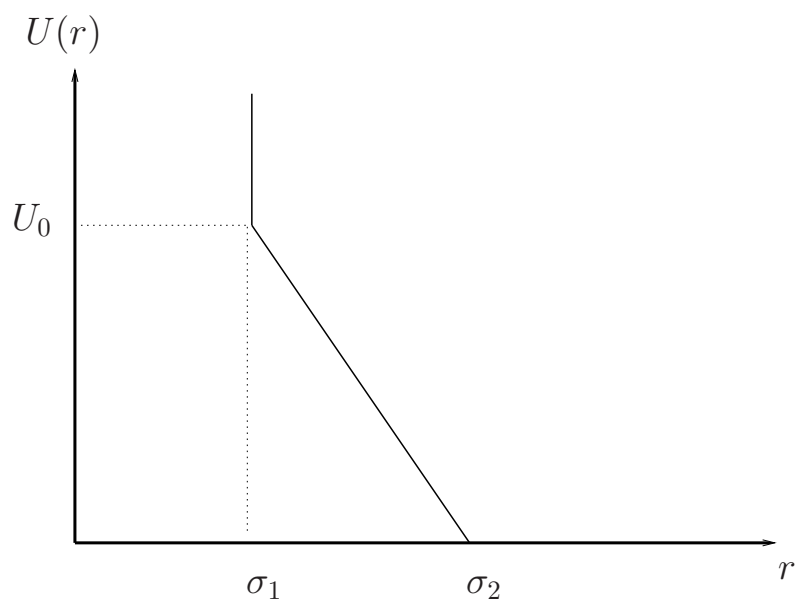


Fig. 5.19: Potencial contínuo de duas escalas tipo rampa [42].

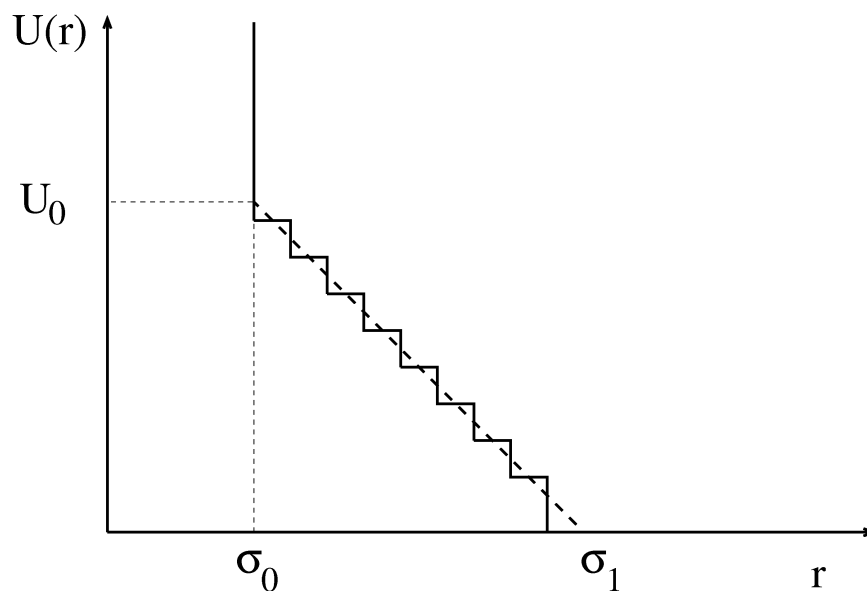


Fig. 5.20: Potencial tipo rampa discretizado em  $n$  degraus [49].

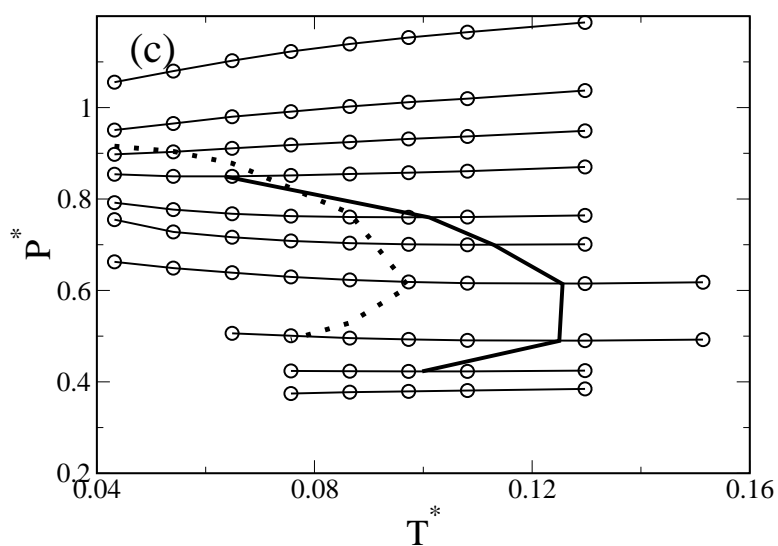


Fig. 5.21: Região de anomalia na difusividade e temperatura de máxima densidade para um potencial tipo rampa para um potencial discretizado em dezoito degraus [49]. A região de anomalia na difusividade (linha pontilhada) é interna à região de anomalia na densidade (linha contínua).

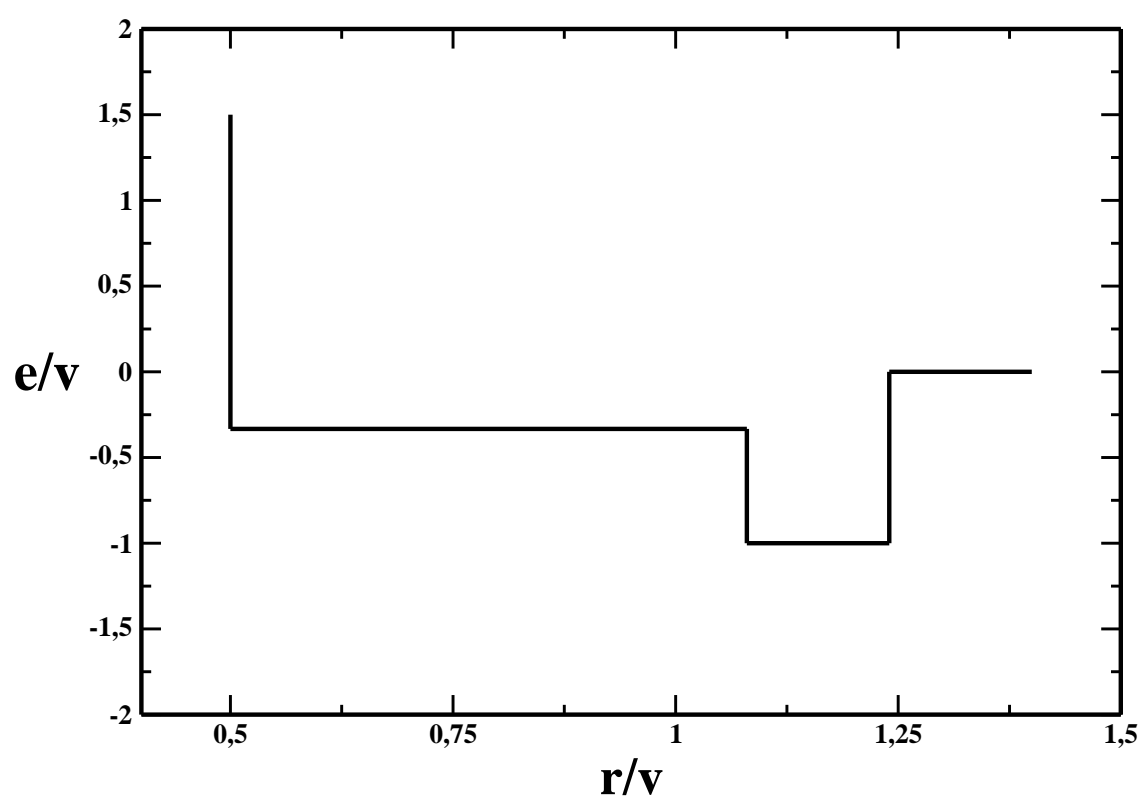


Fig. 5.22: Potencial efetivo vs. distância intermolecular do modelo estudado [53].

---

escalas é contínuo, mas é similar ao observado em um modelo para moléculas que interagem através de um potencial de duas escalas, porém discreto [49].



## Capítulo 6

# Conclusões

Nesta dissertação estudamos um modelo simples de gás de rede em duas dimensões onde as partículas interagem através de um potencial de duas escalas, com a finalidade de testar duas coisas: se este potencial apresenta anomalia na difusão translacional e se esta se relaciona com a presença da anomalia na densidade.

Com o objetivo de testar esta hipótese, introduzimos no Capítulo 2 o modelo utilizado neste estudo. As partículas dispostas em uma rede triangular interagem através de duas formas: uma interação repulsiva e direcional,  $u$ , e outra atrativa, do tipo van der Waals,  $v$ . Neste modelo é permitido apenas interações entre primeiros vizinhos e a energia de interação entre as partículas pode ser representada através do seguinte Hamiltoniano:

$$\mathcal{H} = (-v + 2u) \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j + u \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j \sum_{k=1}^6 [(1 - \tau_i^k \tau_j^{7-k}) \tau_i^k \tau_j^{7-k}] - \mu \sum_i \sigma_i . \quad (6.1)$$

Na Eq.(6.1) o parâmetro  $v$  refere-se à interação de van der Waals, atrativa, o parâmetro  $u$  representa a interação de ponte de hidrogênio entre partículas vizinhas, repulsivo, e o termo linear em potencial químico,  $\mu$ , permite controlar o número de partículas na rede.

Uma análise em temperatura zero mostra que o sistema apresenta duas fases líquidas. A exigência de que as partículas na rede formem as quatro pontes por sítio que são permitidas, é satisfeita por duas fases: líquido de alta densidade e de baixa densidade. Para potenciais químicos altos, a fase mais estável é a fase líquido de alta densidade,  $\rho = 1$ , com cada sítio formando quatro pontes com seus vizinhos e com uma energia por sítio  $e = -3v + 2u$ . Baixando o potencial químico ocorre uma transição de fases e a fase mais estável do sistema é a fase líquido de baixa densidade,  $\rho = 0.75$ , com cada sítio formando quatro pontes com seus vizinhos e energia por sítio  $e = -2v$ . Para potenciais químicos ainda mais baixos, o sistema esvazia como um gás de rede normal e o sistema passa à fase gás,  $\rho = 0$  e energia por sítio  $e = 0$ .

No Capítulo 3 uma revisão sobre o método Monte Carlo e seu uso para o estudo do comportamento termodinâmico e dinâmico é apresentada.

No Capítulo 4 reproduzimos o diagrama de fases obtido por Henriques *et al.* [52] para este modelo através de simulações, para várias temperaturas e potenciais químicos. O sistema apresenta três fases distintas e duas transições de primeira ordem. As linhas de coexistência terminam em dois pontos críticos. Os dados de temperatura e potenciais químicos simulados foram reunidos em um diagrama de fases mostrado na Fig.(4.8).

Integrando os dados de potencial químico e temperatura via relação Gibbs-Duhem, Eq.(2.13), obtivemos o diagrama de fases densidade *vs.* temperatura para valores fixos de pressão, ilustrado na Fig.(4.11). Neste caso vemos que a densidade, ao variar a temperatura a pressão constante, apresenta um máximo, caracterizando a anomalia na densidade ou TMD.

A partir desses dados o diagrama de fases pressão *vs.* temperatura foi montado, conforme ilustrado na Fig.(4.10), onde aparece as pressões de coexistência entre cada fase juntamente com a linha de anomalia na densidade, TMD.

O Capítulo 5 corresponde à parte original desta dissertação. Nele a teoria necessária ao cálculo da constante de difusão foi apresentada, assim como os resultados de simulação para a parte dinâmica do modelo. As simulações foram realizadas em temperaturas próximas à região de anomalia na densidade para verificar se essas duas anomalias encontram-se na mesma região do diagrama de fases pressão *vs.* temperatura.

Vimos que a difusão translacional apresenta comportamento anômalo para os valores de temperatura  $\bar{T} = 0.775$ ,  $\bar{T} = 0.75$  e  $\bar{T} = 0.725$ , apresentando um máximo no coeficiente de difusão em altas densidades seguido por um mínimo em  $\bar{D}$  a baixas densidades. Para  $\bar{T} = 0.775$  o coeficiente de difusão apresenta um máximo em uma densidade  $\rho_{D_{max}} = 0.84$  e assume o valor  $\bar{D}_{max} = 0.000179$ . O mínimo na difusividade ocorre em  $\rho_{D_{min}} = 0.75$  e a constante de difusão assume o valor  $\bar{D}_{min} = 0.0001315$ . Para  $\bar{T} = 0.75$  o máximo na difusividade ocorre em  $\rho_{D_{max}} = 0.85$  com um valor  $\bar{D}_{max} = 0.00011$ , enquanto que o mínimo ocorre em  $\rho_{D_{min}} = 0.72$  e a constante de difusão assume o valor  $\bar{D}_{min} = 0.000049$ . Em  $\bar{T} = 0.725$  o máximo da constante de difusão ocorre em uma densidade  $\rho_{D_{max}} = 0.89$  e assume o valor  $\bar{D}_{max} = 0.000061$ . O mínimo ocorre em  $\rho_{D_{min}} = 0.74$  e a constante de difusão assume o valor  $\bar{D}_{min} = 0.0000056$ .

Para verificar em que região do diagrama de fases pressão *vs.* temperatura a anomalia na difusão translacional se encontra, as pressões de máximo e mínimo da difusividade foram calculadas via integração Gibbs-Duhem. Após, os dados foram colocados em um gráfico juntamente com a linha de anomalia temperatura de máxima densidade, Fig.(5.16), onde verificou-se que as duas anomalias se encontram na mesma região do diagrama de fases, o que reforça a idéia de que as duas anomalias são conectadas.

No entanto, diferentemente dos resultados encontrados para água SPC/E, onde a região de anomalia na difusão translacional é externa à região de anomalia na densidade [13], nosso

modelo apresenta uma região de anomalia na difusão translacional que é interna à região de anomalia na densidade. Isso se deve ao fato do potencial de interação entre as partículas do gás de rede ser um potencial de duas escalas e discreto, conforme ilustrado na Fig.(5.18). Resultados similares foram encontrados em um modelo de moléculas que interagem através de um potencial tipo rampa com uma discretização de 18 degraus [49].

Este fato reforça a nossa teoria de que a discretização do potencial afeta o comportamento dinâmico de maneira mais acentuada. Isto se deve ao fato de que a anomalia na difusão depende de rearranjos locais que se tornam mais fáceis se a passagem entre uma escala de interação e outra for contínua.

Futuramente pretendemos estudar o comportamento da difusão rotacional para o mesmo modelo estudado nesta dissertação e estender o modelo para três dimensões. Esperamos que, como no caso das moléculas interagindo através de um potencial do tipo rampa com uma discretização em dezoito degraus [70], a anomalia na difusão rotacional se localize no diagrama de fases pressão *vs.* temperatura em uma região interna à de temperatura de máxima densidade.

## Apêndice A

# Limite Gaussiano da Distribuição Para o Problema do Caminho Aleatório

Neste apêndice mostramos que a distribuição de probabilidades do caminho aleatório para um número grande de passos é uma distribuição gaussiana.

Os passos no caminho aleatório são independentes, e por isso, a probabilidade de uma determinada seqüência de passos é obtida através do produto das probabilidades de cada passo. Após  $N$  passos de comprimento  $s_j$ , com probabilidade  $\omega(s_j)ds_j$ , a probabilidade da partícula se encontrar entre  $x$  e  $x + dx$  é dada por

$$P(x; N) = \int_{x < s_1 + s_2 + \dots + s_N} \dots \int \omega(s_1)ds_1 \dots \omega(s_N)ds_N \quad (\text{A.1})$$

onde

$$x = \sum_{j=1}^N s_j \quad (\text{A.2})$$

e as integrais variam de  $-\infty$  até  $+\infty$  com as restrições impostas.

Através da função delta de Dirac podemos escrever a equação anterior na forma

$$P(x; N) = \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} \omega(s_1)ds_1 \dots \omega(s_N)ds_N dx \delta \left( x - \sum_{j=1}^N s_j \right) . \quad (\text{A.3})$$

Utilizando a representação integral da função delta de Dirac, a Eq.(A.3) pode ser reescrita na forma

$$P(x; N) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} \omega(s_1)ds_1 \dots \omega(s_N)ds_N dk e^{-ik[x - \sum_{j=1}^N s_j]} . \quad (\text{A.4})$$

ou então

$$P(x; N) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} \omega(s_1)ds_1 \dots \omega(s_N)ds_N dk e^{-ikx} e^{ik \sum_{j=1}^N s_j} . \quad (\text{A.5})$$

Na Eq.(A.5) a integração nas variáveis  $s_1 \dots s_N$  pode ser fatorada em  $N$  integrais de forma que

$$P(x; N) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} [\hat{\omega}(k)]^N e^{-ikx} dk , \quad (\text{A.6})$$

onde  $\hat{\omega}(k)$  é a transformada de Fourier de  $\omega(s)$  e tem a forma

$$\hat{\omega}(k) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{iks} \omega(s) ds . \quad (\text{A.7})$$

O limite Gaussiano da distribuição de probabilidades  $P(x; N)$  é obtido no limite  $N \rightarrow \infty$ . Como  $\hat{\omega}(k)$  possui o fator  $e^{iks}$  que decai a zero muito rapidamente,  $\hat{\omega}(k)$  assume valores consideráveis apenas na vizinhanças de  $k = 0$ . Desta maneira é possível expandir  $\hat{\omega}(k)$  na forma

$$\begin{aligned} \hat{\omega}(k) &= \int_{-\infty}^{+\infty} e^{iks} \omega(s) ds \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \omega(s) \left[ 1 + iks - \frac{1}{2}k^2 s^2 + \mathcal{O}(k^3) \right] ds \\ &= 1 + ik\langle s \rangle - \frac{1}{2}k^2 \langle s^2 \rangle . \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

Portanto, podemos escrever

$$\begin{aligned} [\hat{\omega}(k)]^N &= e^{N \ln \hat{\omega}(k)} \\ &= \exp \left[ N \left[ ik\langle s \rangle + \frac{1}{2}k^2 (\langle s \rangle^2 - \langle s^2 \rangle) \right] \right] . \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

Substituindo a Eq.(A.9) na Eq.(A.6), obtemos

$$P(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ikx} \exp \left[ N \left[ ik\langle s \rangle + \frac{1}{2}k^2 \langle (\Delta s)^2 \rangle \right] \right] dk . \quad (\text{A.10})$$

A Eq.(A.10) é uma integral gaussiana e tem como resultado

$$P(x) = (2\pi\sigma^2)^{-1/2} \exp \left[ -\frac{(x - \mu)^2}{2\sigma^2} \right] , \quad (\text{A.11})$$

onde  $\mu = N\langle s \rangle$  e  $\sigma^2 = N\langle (\Delta s)^2 \rangle$ . Desta maneira, demonstramos que a distribuição de probabilidades do caminho aleatório tende a uma distribuição gaussiana quando o número de passos é muito grande ( $N \rightarrow \infty$ ).

## Apêndice B

# Equação de Fokker-Planck

Neste apêndice mostramos a conexão entre a Equação de Fokker-Planck e a Equação de difusão.

A equação de Fokker-Planck descreve a evolução temporal de uma distribuição de probabilidades. Podemos obter a equação de Fokker-Planck, fazendo uma aproximação à equação mestra,

$$\frac{\partial P(x, t)}{\partial t} = \int \{W(x|x')P(x', t) - W(x'|x)P(x, t)\} dx' \quad (\text{B.1})$$

onde  $W(x|x')$  é a taxa de transição entre estados inicial  $x'$  e final  $x$ , e  $P(x, t)$  é a probabilidade da partícula estar em uma determinada posição no instante de tempo  $t$ .

A aproximação feita na equação mestra é considerar que a taxa de transição de um estado a outro  $W(x|x')$  depende apenas do tamanho do passo  $r$  e do ponto inicial de partida do sistema, ou seja,

$$W(x|x') = W(x'; r) \quad , \quad (\text{B.2})$$

onde  $|r| = |x - x'|$ . Fazendo essa aproximação, a Eq.(B.1) pode ser reescrita na forma

$$\begin{aligned} \frac{\partial P(x, t)}{\partial t} &= \int \{W(x'; r)P(x', t) - W(r; x')P(x, t)\} dx' \\ &= \int W(x - r; r)P(x - r, t)dr - P(x, t) \int W(x; -r)dr \quad . \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

Como apenas pequenos passos ocorrem,  $W(x'; r)$  apresenta um pico em função de  $r$ , centrado em zero, e varia lentamente com  $x'$ . Considerando que haja um pequeno valor  $\delta$  que representa a largura da distribuição de probabilidades, tal que

$$W(x'; r) \approx 0 \quad \text{para } |r| > \delta \quad (\text{B.4})$$

$$W(x' + \Delta x; r) \approx W(x'; r) \quad \text{para } |\Delta x| < \delta \quad . \quad (\text{B.5})$$

Se apenas pequenos passos ocorrem, é razoável assumir que  $P(x, t)$  varie lentamente com  $x$ . Neste caso, é possível fazer uma expansão de Taylor na primeira integral do lado direito da Eq.(B.3),

$$\begin{aligned} \frac{\partial P(x, t)}{\partial t} &= P(x, t) \int W(x; r) dr - \int r \frac{\partial}{\partial x} \{W(x; r)P(x, t)\} dr + \\ &+ \frac{1}{2} \int r^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \{W(x; r)P(x, t)\} dr - P(x, t) \int W(x; -r) dr . \end{aligned} \quad (\text{B.6})$$

Como a taxa de transição entre estados é uma função simétrica em  $r$ , o primeiro e o último termo da Eq.(B.6) se cancelam e obtém-se a equação de Fokker-Planck

$$\frac{\partial P(x, t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} \{a_1(x)P(x, t)\} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \{a_2(x)P(x, t)\} \quad (\text{B.7})$$

onde os coeficientes  $a_i(x)$  são definidos como

$$a_i(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} r^i W(x; r) dr . \quad (\text{B.8})$$

Partindo da equação de Fokker-Planck pode-se obter a relação fenomenológica de Einstein. A equação de Fokker-Planck para o movimento Browniano pode ser obtida a partir da Eq.(B.7). No caso do movimento Browniano, os coeficientes  $a_1(x)$  e  $a_2(x)$  assumem os valores

$$a_1(x) = \int r W(x; r) dr = 0 , \quad (\text{B.9})$$

pois a função  $W(x, r)$  é uma função simétrica e

$$a_2(x) = \int r^2 W(x; r) dr = cte = D \quad (\text{B.10})$$

conforme na Eq.(5.10).

Neste caso a Eq.(B.7) assume a forma

$$\frac{\partial P(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 P(x, t)}{\partial x^2} . \quad (\text{B.11})$$

Note que a equação acima é a mesma equação para difusão obtida anteriormente, Eq.(5.11).

# Bibliografia

- [1] CHO, C. H.; SINGH, S.; ROBINSON, G. W. *Liquid water and biological systems: the most important problem in science that hardly anyone wants to see solved*, v. 103, p. 19-27, 1996.
- [2] CHAPLIN, M. *Water structure and behavior*. Disponível em: <http://www.isbu.ac.uk/water>. Acesso em 2 Nov. 2005.
- [3] DEBENEDETTI, P. G. *Metastable liquids*. Princeton: Princeton University Press, 1996.
- [4] BALL, P. *Water: A biography*. Farrar Straus, New York, 1999.
- [5] DORE, J. C.; TEIXEIRA, J. *Hydrogen-Bonded Liquids*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1991.
- [6] BELLISSENT-FUNEL, M. C.; DORE, J. C. *Hydrogen Bond Networks*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1994.
- [7] CHEN, S. H.; TEIXEIRA, J. *Adv. Chem. Phys.*, v. 64, p. 1, 1985. MISHIMA, O.; STANLEY, H. E. *Nature*, v. 396, p. 329, 1998.
- [8] ROBINSON, G. W.; ZHY, S. B.; SINGH, S.; EVANS, M. W. *Water in biology, chemistry and physics experimental overviews and computational methodologies*. World Scientific, Singapore, 1996.
- [9] KUSALIK, P. G.; SVISHCHEV, I. M. *The spatial structure in liquid water*. *Science*, v. 265, p. 1219-1221, 1994.
- [10] BERENDSEN, H. J. C.; GRIGERA, J. R.; STRAATSMA, T. P. *The missing term in effective pair potentials*. *J. Phys. Chem.*, v. 91, p. 6269-6271, 1987.
- [11] MAHONEY, M. W.; JORGENSEN, W. L. *A five site model for liquid water and the reproduction of the density anomaly by rigid, nonpolarizable potential function*. *J. Chem. Phys.*, v. 112, p. 8910-8922, May 2000.



- [12] STANLEY, H. E. *Liquid water: A very complex fluid*. Pramāna, Bangalore, v. 53, n. 1, p. 53-83, Jul. 1999.
- [13] NETZ, P. A.; STARR, F. W.; BARBOSA, M. C.; STANLEY, H. E. Translational and rotational diffusion in stretched water. *J. of Molec. Liq.*, v. 101, p. 159-168, Nov. 2002.
- [14] NETZ, P. A.; STARR, F.; BARBOSA, M. C.; STANLEY, H. E. Computer simulation of dynamical anomalies in stretched water. *Bra. J. Phys.*, v. 34, n. 1, p. 24-31, Mar. 2004.
- [15] ERRINGTON, J. R.; DEBENEDETTI, P. G. Relationship between structural order and the anomalies of liquid water. *Nature*, v. 409, p. 318-321, Jan. 2001.
- [16] STANLEY, H. E.; BARBOSA, M. C.; MOSSA, S.; NETZ, P. A.; SCIORTINO, F.; STARR, F. W.; YAMADA M. Statistical physics and liquid water at negative pressures. *Physica A*, v. 315, p. 281-289, Nov. 2002.
- [17] NETZ, P. A.; STARR, F. W.; BARBOSA, M. C.; STANLEY, H. E. Relation between structural and dynamical anomalies in supercooled water. *Physica A*, v. 314, p. 470-473, Nov. 2002.
- [18] GIOVANBATTISTA, N.; MAZZA, M. G.; BULDYREV, S. V.; STARR, F. W.; STANLEY, H. E. Dynamic Heterogeneities in Supercooled Water *J. Phys. Chem. B*, v. 108, p. 6655-6662, 2004.
- [19] MISHIMA, O. Reversible first-order transition between two  $H_2O$  amorphs at 0.2 GPa and 135K. *J. Chem. Phys.*, v. 100, p. 5910-5912, Apr. 1994.
- [20] MISHIMA, O. *Nature*, v. 384, p. 546, 1996. KANNO, H.; SPEEDY, R.; ANGELL, C. A. *Science*, v. 189, p. 880, 1975.
- [21] ANGELL, C. A. in *Water : A Comprehensive Treatise*, edited by F. Franks Plenum Press, New York, v. 7, p. 1, 1980.
- [22] SPEEDY, R. J. Thermodynamic properties of supercooled water at 1 atm. *J. Phys. Chem.* v. 91, p. 3354, 1987.
- [23] SPEEDY, R. J. Limiting forms of the thermodynamic divergences at the conjectured stability limits in superheated and supercooled water. *J. Phys. Chem.*, v. 86, p. 3002, 1982.
- [24] ANGELL, C. A. Supercooled water in *Water: A Comprehensive Treatise*, edited by F. Franks. Plenum Press, New York, 1982.

- [25] BELLISSENT-FUNEL, M. C.; BOSIO, L. A neutron scattering study of liquid D<sub>2</sub>O under pressure and at various temperatures *J. Chem. Phys.*, v. 102, p. 3727-3735, 1995.
- [26] SPEEDY, R. J. Relationship between structural order and the anomalies of liquid water. *J. Chem. Phys.* v. 86, p. 982, 1982.
- [27] POOLE, P. H.; SCIORTINO, F.; ESSMANN, U. STANLEY, H. E. Phase behavior of metastable water. *Nature*, London, v.360, p.324-328, Nov. 1992.
- [28] ROBERTS, C. J.; PANAGIOTOPOULOS, A. S.; DEBENEDETTI, P. G. Liquid-Liquid Immiscibility in Pure Fluids: Polyamorphism in Simulations of a Network-Forming Fluid. *Phys. Rew. Lett.*, v.77, p. 4386-4389, Nov. 1996.
- [29] BELLISSENT-FUNEL, M. C. Is there a liquid-liquid phase transition in supercooled water? *Europhys. Lett.*, v.42, p.161-166, 1998.
- [30] MISHIMA, O.; STANLEY, H. E. Decompression in ice IV and the liquid-liquid transition in water. *Nature*, London, v. 392, p. 164-168, Mar. 1998.
- [31] TANAKA, H. Phase behavior of supercooled water: reconciling a critical point of amorphous ices with spinodal instability. *J. Chem. Phys.*, v. 105, p. 5099-5111, Set. 1996.
- [32] SCALA, A.; STARR, F. W.; LA NAVE, E.; STANLEY, H. E.; SCIORTINO, F. Free energy surface of supercooled water. *Phys. rew. E*, v. 53, p. 6144-6154, Dec. 2000.
- [33] SASTRY, S.; DEBENEDETTI, P. G.; SCIORTINO, F.; STANLEY, H. E. Singularity-free interpretation of the thermodynamics of supercooled water. *Phys. Rew. E*, v. 53, p. 6177-6154, Jun. 1996.
- [34] REBELO, L. P. N.; DEBENEDETTI, P. G.; SASTRY, S. Singularity-free interpretation of the thermodynamics of supercooled water II. Thermal and volumetric behavior. *J. Chem. Phys.*, v. 109, p. 626-633, Jul. 1998.
- [35] STANLEY, H. E.; TEIXEIRA, J. Interpretation of the unusual behavior of H<sub>2</sub>O and D<sub>2</sub>O at low temperature: tests of a percolation model. *J. Chem. Phys.*, v. 73, p. 3404-3422, Oct. 1980.
- [36] NETZ, P. A.; STARR, F. W.; STANLEY, H. E.; BARBOSA, M. C. Static and dynamic properties of stretched water. *J. Chem. Phys.*, Melville, v. 115, n. 1, p. 344-348, Jul. 2001.

- [37] STARR, F. W.; BELLISSENT-FUNEL, M. C.; STANLEY, H. E. Structure of supercooled and glassy water under pressure. *Phys. Rev. E*, v. 60, p. 1084-1087, 1999.
- [38] LIU, L.; CHEN, S.-H.; FARAONE, A.; YEN, C.-W.; MOU, C.-Y. Pressure Dependence of Fragile-to-Strong Transition and a Possible Second Critical Point in Supercooled Confined Water. *Phys. Rev. Lett.*, v. 95, p. 117802, 2005.
- [39] XU, L.; BULDYREV, S. V.; CHEN, S.-H.; POOLE, P. H.; SCIORTINO, F.; STANLEY, H. E. Relation between the Widom Line and the Dynamic Crossover in Systems with a Liquid-Liquid Critical Point. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, v. 102, p. 16558-16562, 2005.
- [40] PRIELMEIER, F. X.; LANG, E. W.; SPEEDY, R. J.; LÜDEMANN, H. -D. Diffusion in supercooled water to 300 MPa. *Phys. Rev. Lett.*, v. 59, p. 1128-1131, Sep. 1987.
- [41] HEMMER, P. C.; STELL, G. Fluids with Several Phase Transitions. *Phys. Rev. Lett.*, v. 24, p. 1284-1287, Jun. 1970; STELL, G.; HEMMER P. C. Phase Transitions Due to Softness of the Potential Core. *J. Chem. Phys.*, v. 56, p. 4274-4286, May 1972; KINCAID, J. M.; STELL, G.; HALL, C. K. Isostructural phase transitions due to core collapse. I. A one-dimensional model. *J. Chem. Phys.*, v. 65, p. 2161-2171, Sep. 1976; KINCAID, J. M.; STELL, GOLDMARK, E. Isostructural phase transitions due to core collapse. II. A three-dimensional model with a solid-solid critical point. *J. Chem. Phys.* v. 65, p. 2172-2179, Sep. 1976; HALL, C. K.; STELL, G. Phase Transitions in Two-Dimensional Lattice Gases of Hard-Core Molecules with Long-Range Attractions. *Phys. Rev. A* v.7, p. 1679-1689, May 1973.
- [42] JAGLA, A. E. 0 Phase Behavior of a System of Particles With Core Collapse. *Phys. Rev. E*, v. 58, p. 1478-1486, Aug. 1998; JAGLA, A. E. Minimum energy configurations of repelling particles in two dimensions. *J. Chem. Phys.*, v. 110, p.451-456, Jan. 1999; JAGLA, A. E. Core-softened potentials and the anomalous properties of water. *J. Chem. Phys.*, v. 111, p.8980-8986, Nov. 1999; JAGLA, A. E. Liquid-liquid equilibrium for monodisperse spherical particles. *Phys. Rev. E*, v. 63, p. 061501, Jun. 2001; JAGLA, A. E. Low-temperature behavior of core-softened models: Water and silica behavior. *Phys. Rev. E*, v. 63, p. 061509, Jun. 2001;
- [43] CHO, C. H.; SINGH, S.; ROBINSON, G. W. An Explanation of the Density Maximum in Water. *Phys. Rev. Lett.*, v. 76, p. 1651-1654, Mar. 1996.
- [44] CHO, C. H.; SINGH, S.; ROBINSON, G. W. *Faraday Discussions of the Chemical Society*, v. 103, p. 19, 1996.

- [45] FRANZESE, G.; MALESCIO, G.; SKIBINSKY, A.; BULDYREV, S. V.; STANLEY, H. E. *Nature*, v. 409, p. 692, 2001.
- [46] SADR-LAHIJANY, M. R.; SCALA, A.; BULDYREV, S. V.; STANLEY, H. E. Liquid-State Anomalies and the Stell-Hemmer Core-Softened Potential. *Phys. Rev. Let.*, v. 81, p.4895-4898, 1998.
- [47] SCALA, A.; SADR-LAHIJANY, M. R.; BULDYREV, S. V.; STANLEY, H. E. Waterlike anomalies for core-softened models of fluids: Two-dimensional systems. *Phys. Rev. E*, v. 63, p. 041202, 2001.
- [48] WILDING, N. B.; MAGEE, J. E. Phase behavior and thermodynamic anomalies of core-softened fluids. *Phys. Rev. E*, v. 66, p. 031509, Sep. 2002.
- [49] NETZ, P. A.; BULDYREV, S. V.; BARBOSA, M. C.; STANLEY, H. E. Thermodynamic and Dynamic Anomalies for Dumbbell Molecules Interacting With a Repulsive Ramp-like Potential. *Phys. Rev. E* (A ser publicado).
- [50] OLIVEIRA, A. B.; BARBOSA, M. C. Density anomaly in a competing interactions lattice gas model. *J. Phys.: Condens. Matter*, v. 17, p. 399-411, 2005.
- [51] BALADARES, A. L.; BARBOSA, M. C. Density anomaly in core-softened lattice gas. *J. Phys.: Condens. Matter*, v. 16, p. 8811-8822, 2004.
- [52] HENRIQUES, V. B.; BARBOSA, M. C. Liquid Polymorphism and Density Anomaly in a Lattice Gas Model. *Phys. Rev. E*, v. 71, p. 031504, 2005.
- [53] HENRIQUES, V. B.; GUISONI, N.; BARBOSA, M. A.; THIELO, M.; BARBOSA, M. C. Liquid Polymorphism and Double Criticality in a Lattice Gas Model *Molec. Phys.*, v. 103, p. 3001, 2005.
- [54] DEBENEDETTI, P. G.; RAGHAVAN, V. S.; BORICK, S. S. Spinodal curve of some supercooled liquids. *J. Chem. Phys.*, v.95, p. 4540-4551, 1991.
- [55] FRANZESE, G.; MARQUÉS, M. I.; STANLEY, H. E. Intramolecular coupling as a mechanism for a liquid-liquid phase transition. *Phys. Rev. E*, v. 67, p. 11103, 2003.
- [56] TAKAHASHI, H. em LIEB, E. H. e MATTIS, D. C. Mathematical Physics in One Dimension. *Academic*, New York, 1966.
- [57] KUMAR, P.; BULDYREV, S. V.; SCIORTINO, F.; ZACCARELLI, E.; STANLEY, H. E. Static and Dynamic Anomalies in a Repulsive Spherical Ramp Liquid: Theory and Simulation. *Phys. Rev. E*, v.72, p. 021501, Aug. 2005

- [58] CUMMINGS, P. T.; STELL, G. *Mol. Phys.* v. 43, p. 1267, 1981.
- [59] LACKS, D. J. First-Order Amorphous-Amorphous Transformation in Silica. *Phys. Rev. Lett.*, v. 84, p. 4629, 2000.
- [60] KATAYAMA, Y.; MIZUTANI, T.; UTSUMI W.; SHIMOMURA, O.; YAMAKATA, M.; FUNAKOSHI K. *Nature*, v. 403, p. 170, 2000.
- [61] MONACO, G.; FALCONI, S.; CRICHTON, W. A.; MEZOUAR M. Nature of the First-Order Phase Transition in Fluid Phosphorus at High Temperature and Pressure. *Phys. Rev. Lett.*, v. 90, p. 255701, 2003.
- [62] TOGAYA, M. Pressure Dependences of the Melting Temperature of Graphite and the Electrical Resistivity of Liquid Carbon. *Phys. Rev. Lett.*, v. 79, p. 2474, 1997.
- [63] NEWMAN, M. E. J.; BARKEMA, G. T. *Monte Carlo methods in statistical physics*. Oxford: Clarendon Press, 1999.
- [64] LANDAU, D. P.; BINDER, K. *A guide to Monte Carlo simulations in statistical physics*. Cambridge: Cambridge University Press, 2002.
- [65] WIO, H. S. *An introduction to stochastic processes and nonequilibrium statistical physics*. Singapore: Utopia Press, 1994. v. 10.
- [66] VAN KAMPEN, N. G. *Stochastic processes in physics and chemistry*. Netherlands: North-Holland Publishing Company, 1981.
- [67] GARDINER, C. W. *Handbook of stochastic methods for physics, chemistry and the natural sciences*. Germany: Springer-Verlag, 2 ed., 1985.
- [68] STILLINGER F. H. and HODGDON J. A. Translation-rotation paradox for diffusion in fragile glass-forming liquids. *Phys. Rev. E*, v. 50, p. 2064-2068, Sep. 1994.
- [69] SCHULTEN, K. *Non-Equilibrium Statistical Mechanics Course*. Disponível em: <http://www.ks.uiuc.edu/Services/Class/PHYS498NSM/> Acesso em Out. 2005
- [70] NETZ, P. A.; RAYMUNDI, J. F.; CAMERA, A. S. and BARBOSA, M. C. Dynamic anomalies of fluids with isotropic doubled-ranged potential. *Phys. A*, v.342, p. 48-53, 2004.
- [71] OLIVEIRA, A. B.; NETZ, P. A.; COLLA, T. and BARBOSA, M. C. Thermodynamic and Dynamic Anomalies for a Three Dimensional Isotropic Core-Softened Potential *J. Chem. Phys.*, 2005.

- [72] SALINAS, S. R. A. *Introdução à física estatística*. 2 ed. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 1999.